PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 6. 15. März 1921. Redaktionsschluß für No. 8 am 20. März 1921. 22. Jahrgang.

INHALT:

H. G. Möller, Prof. Dr. Friedr. Dolezalek. S. 161.

Originalmitteilungen:

A. van den Broek, Das allgemeine System der Isotopen. S. 164.

H. Th. Wolff, Über Beziehungen, welche zwischen den Konstanten der radioaktiven Körper bestehen. S. 171.

S. Fuchs, Zur Theorie des Gleit- und Rollwiderstandes der festen Körper. I. S. 173.

A. Schulze, Die Theorie der Volumdilatation bei konzentrierten Lösungen. S. 177.

A. Kopff, Bemerkung zur Rotationsbewegung im Gravitationsfeld der Sterne. II. S. 179.

G. Jaffé, Über den Transport von Vektorgrößen mit Anwendung auf Wirbelbewegung in reibenden Flüssigkeiten. S. 180.

O. Meißner, Einige Bemerkungen zur Relativitätstheorie. S. 183.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

K. F. Herzfeld, Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte. S. 186.

Besprechungen:

G. Scheffers, Lehrbuch der darstellenden Geometrie. S. 192.

H. Geiger u. W. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. S. 192.

C. Runge, Graphische Methoden. S. 192.

Personalien. S. 192.

Friedrich Dolezalek

Am 10. Dezember 1920 wurde uns nach kaum 14tägiger schwerer Krankheit Professor Dr. Friedrich Dolezalek entrissen. Für die Wissenschaft, die noch viel von ihm erwarten durfte, ist er unersetzlich. Für seine Freunde, Schüler und Assistenten, die tief um ihn trauern, bedeutet sein Tod den Verlust nicht nur eines hochbegabten Lehrers, sondern eines Freundes von seltener Herzensgüte.

Friedrich Dolezalek wurde am 5. Februar 1873 in Szigeth in Ungarn geboren. Seine früheste Jugend verlebte er in Göschenen, wo sein Vater den Bau des Gotthardtunnels leitete. Dann besuchte er das Realgymnasium in Hannover, und begann sein Studium auf der dortigen Hochschule. Von den Vorlesungen Runges sprach er mit besonderer Freude.

1895 siedelte er nach Göttingen über, um sich im Nernstschen Institut der physikalischen Chemie zu widmen. Zusammen mit Nernst konstruierte er ein hochempfindliches Quadrantenelektrometer, mit Küster einen elektrischen Ofen, wandte sich dann aber eigentlich physikalisch-chemischen Problemen zu. Er studierte die Dampfspannung homogener Gemische (Doktor-Arbeit) und bearbeitete dann in einer Reihe von Arbeiten die Theorie des Bleiakkumulators.

1901 siedelte er an die Reichsanstalt über. Von hier aus habilitierte er sich an der Technischen Hochschule zu Berlin. Als Habilitationsschrift diente sein bekanntes Buch: Theorie des Bleiakkumulators, das weit über die Grenzen Deutschlands berühmt wurde, wie die französischen und amerikanischen Übersetzungen zeigen. Kohlrausch, der Dolezaleks hervorragende Begabung erkannte, bearbeitete mit ihm zusammen die Löslichkeit des Bromsilbers, das Leitvermögen ge-

sättigter wässeriger Lösungen und andere physiko-chemische Fragen.

Zunächst sollten aber nicht seine physikalisch-chemischen Untersuchungen, sondern seine ersten konstruktiven Arbeiten ihre Früchte tragen. Siemens hatte damals die Puppinpatente erworben und suchte einen theoretisch gut durchgebildeten Physiker mit gutem konstruktivem Geschick, um die auf dem Papier stehenden Puppinschen Ideen in die Praxis umzusetzen. Sie beriefen Dolezalek, der ihnen diese Aufgabe denn auch in kurzer Zeit glänzend löste.

So leicht war allerdings die Sache nicht. Technisch bestand die Schwierigkeit darin, Spulen von genügend geringer Dämpfung herzustellen. Dies erforderte aber zunächst einmal Methoden, diese geringe Dämpfung zu messen. Aber selbst zur Ausarbeitung dieser Meßmethoden waren die Vorbedingungen noch nicht gegeben. Es mußte erst ein Generator für 800periodigen, möglichst sinusförmigen Wechselstrom konstruiert werden. So entstanden: Telephonsummer, Sirene, bifilare Brücke und die Selbstinduktionsnormalien. Nun erst konnte die störende Dämpfung der Spulen studiert werden. Als Ursachen hierfür erkannte Dolezalek die Wirbelströme im Draht, im Eisenkern und die Hysteresisverluste im Eisen. Zur Beseitigung der Wirbelströme im Draht konstruierte er die unterteilten verflochtenen und verdrillten Litzen, die später auch in der drahtlosen Telegraphie allgemein eingeführt wurden. Um Hysteresis und Wirbelströme im Eisen zu vermeiden, wurden Kerne aus Ferrum reductum mit besonderen Bindemitteln gepreßt.

Die Einführung der Puppinspulen, wohl aber noch mehr die Grundlage einer systematischen Untersuchung von Schwachstromapparaten, die Dolezalek schuf, erregten die Aufmerksamkeit Max Wiens, der Dolezalek als außerordentlichen Professor an sein Institut nach Danzig holte. Trotz eines glänzenden Angebotes ließ sich Dolezalek von Siemens nicht halten. Er folgte seinem Idealismus, und nahm die Professur an, die zwar wesentlich schlechter bezahlt wurde, aber seinen Fähigkeiten größeren Spielraum gewährte.

Unterdessen waren seine grundlegenden elektrochemischen Arbeiten bekannt geworden und er sollte nun auch ihre Früchte ernten. 1905 wurde Nernst nach Berlin berufen, Dolezalek, dem begabtesten Schüler Nernsts, wurde das berühmte Göttinger Institut übertragen. In Göttingen arbeitete er mit seinen Mitarbeitern wieder auf elektrochemischem Gebiete: Über heterogene hydrolytische Gleichgewichte, über Flüssigkeitsketten, Blei- und Eisenakkumulator, Ozonpotential, Überspannung und Elektrokapillarität. Aber auch elektrotechnische Arbeiten wurden noch erledigt: Sie betrafen Wirbelstromverluste und die Konstruktion des Binantenelektrometers.

1908 wurde er als Ordinarius für Physik und physikalische Chemie an die Technische Hochschule zu Berlin berufen. Neben einigen elektrotechnischen Arbeiten über Wirbelströme in Litzenspulen und Eisenkernen wandte er sich jetzt voll der Theorie der konzentrierten Lösungen zu. Bereits 1908 erschien seine erste Veröffentlichung über: Binäre Gemische und konzentrierte Lösungen, der Grundstein einer wichtigen neuen Naturerkenntnis und der Anfang von einer langen Reihe weiterer Untersuchungen.

Wie jede wirklich große und fruchtbare neue Idee beruht die Dolezalecksche Theorie der konzentrierten Lösungen auf einem außerordentlich einfachen Gedanken: Alle Eigenschaften eines binären Gemisches setzen sich additiv zusammen. Und zwar sind die Glieder der Summe den „wahren Molenbrüchen“ proportional. Unter dem wahren Molenbruch einer Komponente A ist dabei der Quotient der Zahl der Grammole der Komponente A pro Liter Lösung dividiert durch die Zahl der Grammole sämtlicher anderen Komponenten zu verstehen. Aller-

dings muß berücksichtigt werden, daß sich manche Stoffe nach dem Massenwirkungsgesetz zu zweifachen und dreifachen Molekülen assoziieren, und daß sich auch Doppelmoleküle aus verschiedenen Elementen bilden können. Hat man aber die Massenwirkungskonstanten an Hand von einer Eigenschaft, z. B. der Dampfdrucke ermittelt, so kann man auf Grund dieser Kenntnis alle anderen Eigenschaften, wie spezifische Wärme, Kompressibilität, Dielektrizitätskonstante, Wärmeausdehnungskoeffizient usw. in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung berechnen.

Im Kriege war Professor Dolezalek anfangs als Adjutant eines Pionierbataillons im Osten, wurde aber dann zum Ingenieur-Komitee kommandiert. Dort konstruierte er ein Horchgerät für Miniergeräusche, daß bereits 1917 im Felde eingeführt wurde.

Kurz vor Kriegsbeginn wurde ihm ein neues Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie bewilligt und während des Krieges fertig gebaut. Nur seinem großen persönlichen Geschick und seinen guten Beziehungen zur Industrie, die seine Leistungen noch in dankbarer Erinnerung hatte, gelang es, die maschinelle Ausrüstung zu beschaffen.

Heute nun ist sein neues Institut, auf das er sich durch all die Kriegsjahre gefreut hatte, fertig. „Es ist ein wahrer Staat", schrieb er in seinem letzten Briefe. Und das ist es auch. Kein Stück überflüssig, das Nötige aber in guter Ausführung wohl durchdacht angeordnet. Alte Mitarbeiter hatten sich nach den Wirren der Revolution wieder eingefunden, neue Doktoranden hatten ihre Aufgaben begonnen. Die frische, fröhliche Arbeit hatte so gerade recht eingesetzt, als nach kurzer Krankheit unerwartet der Tod seinem arbeitsreichen, aber auch schönen und erfolgreichen Leben ein Ende setzte.

Aber trotz des frühen Endes war Dolezaleks Leben doch ein ganz besonders reiches. Sonst vermag wohl ein Gelehrter im besten Falle auf einem Gebiete führend zu schaffen. Dolezalek leistete, eine seltene Erscheinung, auf zwei Gebieten, der Elektrotechnik und der Physikalischen Chemie, Pionierarbeit.

Die Verehrung seiner Schüler gilt aber noch mehr als seinem Können seinem Charakter. Frische fröhliche Freude am Schaffen, die jeden seiner Schüler mitriß, Idealismus und unbedingte Sachlichkeit, rückhaltlose Offenheit und die reine Absicht, ohne alle Nebengedanken dem anderen zu helfen, sind seine hervorragendsten Eigenschaften. Persönliche Wünsche neben sachlichen kannte er nicht. Er förderte jede wissenschaftliche Arbeit mit gleichem Interesse, ganz gleichgültig, ob sie sich in seine eigenen Untersuchungen einfügte oder nicht. Er freute sich wirklich von Herzen auch über fremde Erfolge, oft mehr wie über die eigenen, auch dann, wenn ihm selbst dadurch eine Idee vorweggenommen wurde. Er half, gleichgültig, ob es ihm unangenehme Arbeit brachte, mit so herzlicher Anteilnahme, daß man nicht nur einen wohldurchdachten Rat, sondern auch neue Arbeitsfreudigkeit und neues Selbstvertrauen von ihm mitnahm. Und so erwarb er durch seine große echte Herzensgüte die Verehrung und Liebe seiner Assistenten und Schüler, die wir ihm für immer bewahren werden.

H. G. Möller.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das allgemeine System der Isotopen.

Von A. van den Broek.

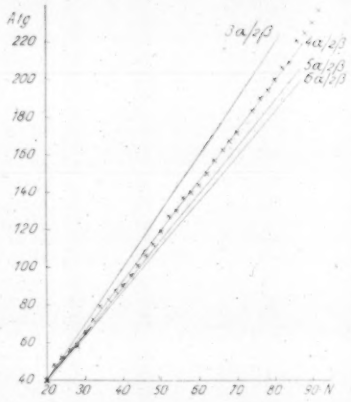
Die Zahl der von Aston bis jetzt (Dezember 1920) gefundenen Isotopen, mit Einschluß der unsicheren (20, 30, 39, 128, 130) siebenundvierzig, hat wohl jeden Zweifel an der Existenz dieser „wirklichen Elemente der Materie" beseitigt.

Von diesen 40 gehören 5 zum $(4n+1)$-Typus, also 35 zu den drei anderen Typen. Von diesen 35 aber waren 30 in einem theoretischen System der Isotopen, 1916 durch den Verfasser für diese drei Typen aufgestellt[1]), schon enthalten (Ausnahmen: 78, 86, 134, 136 und 39[1]). Grundgedanke dieses Systems war allgemeiner regelmäßiger Zerfall aller Elemente in 6 Reihen.

Der Zusammenfassung dieser Abhandlung: „Obwohl der Atomzerfall, soweit uns bekannt, nicht vollkommen regelmäßig stattfindet, schließt sich die Atomgewichtskurve einem regelmäßigen Zerfall nach dem Schema α-, α-, α-, α-, β-, β-, in periodischer Folge (bei einigen naheliegenden Annahmen) in derart auffallender Weise an, daß die sich hieraus ergebenden Isotopen sämtlicher Elemente einer experimentellen Nachprüfung wohl wert wären", könnte man also wohl beipflichten (Tabelle I und Figur).

Wie überraschend die Übereinstimmung aber auch sei, so zeigen doch namentlich die nicht richtig vorhergesagten Isotopen des *Kr* und *Xe* die Unvollkommenheit des Systems.

Die sich bei der Aufstellung eines Systems der Isotopen in regelmäßigen Reihen ergebenden Schwierigkeiten sind folgende. Für *Kr* wurden von Aston folgende Isotopen gefunden: 78, 82, 86, 80, 84, 83. — Nimmt man an, daß die beiden Vierfachen 80 und 84 nur aus α-Teilchen bestehen (oder eventuell aus ganzen und halben), so gehören sie entweder zu einer (Zerfalls?)-Reihe und sind dann (nach der Hypothese des Verfassers) durch $(\alpha + 2\beta)$ verbunden durch



Falte (= Alteration) der Reihe, entweder nach unten oder nach oben — oder aber sie gehören zu zwei Reihen, deren Verlauf, auch wenn regelmäßig, von hier aus gar nicht zu bestimmen wäre. Zwar müssen die Atomgewichte, wie wir sie experimentell kennen, innerhalb dieser Grenzen liegen. Ob aber gerade durch diese oder durch andere Reihen begrenzt, ist nicht zu sagen, und ebensowenig wie weit diese Grenzen außerhalb dieser Gewichte liegen.

Nehmen wir weiter für 78, 82, 86 an, daß diese nur aus α-Teilchen, 2 Wasserstoffkernen und Elektronen bestehen, so genügt eine Reihe nur, wenn hier entweder 2×2 Kernelektronen entweder nach oben oder nach unten hinzutreten — oder aber mehrere (2 oder 3) Reihen vorhanden sind. Und diese Reihen können wieder auf sehr viele Weisen die experimentellen Atomgewichte decken. Nimmt man außerdem die Möglichkeit von anderer Zusammenstellung, mehrere Teilchen von der

Tabelle I.

Die experimentell gefundenen Isotopen (ohne *Kr* und *Xe*).

		H	*He*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*	*Ne*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*Ar*	*As*	*Br*	*J*	*Hg*
Aston	$4n+1$	—	—	—	—	—	—	—	21?	29	—	—	37	—	—	81	—	—
Aston	$4n$	—	4	10	12	14	16	19	20	28	31	32	35	36	75	79	127	202
	$4n+2$	—	—	11	—	—	—	—	22	30	—	—	39?	40	—	—	—	204
	$4n+3$																	(Band)
von diesen	$4n$																	
van den Broek	$4n+2$	—	4	10	12	14	16	19	20	28	31	32	35	36	75	79	127	202
1916	$4n+3$	—	—	11	—	—	—	—	22	30	—	—	—	40	—	—	—	204

1) Diese Zeitschr. **17**, 260, 1916.

Tabelle II.

Die Initialteilchen.

N \ M	1	2	3	4
0	$(H+)\beta$	$(H+)_2\beta_2$	$(H+)_3\beta_3$	$(H+)_4\beta_4$
1	$(H+)$	$(H+)_2\beta$	$(H+)_3\beta_2$	$(H+)_4\beta_3$
2		$(H+)_2$	$(H+)_3\beta$	$(H+)_4\beta_2$
3			$(H+)_3$	$(H+)_4\beta$
4				$(H+)_4$

System der Isotopen.

Nr.		Atg.													
0	—	—	1	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	*H*	1,007	—	—	—	—	[1]	2	3	4	—	—	—	—	—
2	*He*	4,0	5	6	7	8	—	—	—	—	2	3	[4]	—	—
3	*Li*	6,94	—	—	—	—	5	6	7	8	—	—	—	3	4
4	*Be*	9,1	9	10	11	12	—	—	—	—	6	7	8	—	—
5	*B*	11,0	—	—	—	—	9	[10]	[11]	12	—	—	—	7	8
6	*C*	12,0	13	14	15	16	—	—	—	—	10	11	12	—	—
7	*N*	14,01	—	—	—	—	13	[14]	15	16	—	—	—	11	12
8	*O*	16,0	17	18	19	20	—	—	—	—	14	15	[16]	—	—
9	*F*	19,0	—	—	—	—	17	18	[19]	20	—	—	—	15	16
10	*Ne*	20,2	21	[22]	23	24	—	—	—	—	18	19	[20]	—	—
11	*Na*	23,1	—	—	—	—	21	22	23	24	—	—	—	19	20
12	*Mg*	24,3	25	26	27	28	—	—	—	—	22	23	24	—	—
13	*Al*	27,1	—	—	—	—	25	26	27	28	—	—	—	23	24
14	*Si*	28,3	[29]	[30]	31	32	—	—	—	—	26	27	[28]	—	—
15	*P*	31,0	—	—	—	—	29	30	[31]	32	—	—	—	27	28
16	*S*	32,0	33	34	35	36	—	—	—	—	30	31	[32]	—	—
17	*Cl*	35,46	37 [37]	38 38	39 39	40 40	33 37	34 38	[35] [39]	36 40	—	—	—	31	32
18	*Ar*	39,88	37 41	38 42	39 43	40 44	37	38	39	40	34 38	35 39	[36] [40]	—	—
19	*K*	39,1	—	—	—	—	37 41	38 42	39 43	40 44	38	39	40	35 39	36 40
20	*Ca*	40,08	45	46	47	48	—	—	—	—	38 42	39 43	40 44	39	40
21	*Sc*	45	—	—	—	45	45	46	47	48	—	—	—	39 43	40 44
22	*Ti*	48,1	49	50	51	52	—	—	—	—	46	47	48	—	—
23	*V*	51,0	—	—	—	—	49	50	51	52	—	—	—	47	48
24	*Cr*	52,0	53	54	55	56	—	—	—	—	50	51	52	—	—
25	*Mn*	54,96	—	—	—	—	53	54	55	56	—	—	—	51	52
26	*Fe*	55,84	57	58	59	60	—	—	—	—	54	55	56	—	—
27	*Co*	58,96	—	—	—	—	57	58	59	60	—	—	—	55	56
28	*Ni*	58,7	**61** 65	62 66	**63** 67	64 68	—	—	—	—	58	**59**	**60**	—	—
29	*Cu*	63,6	65	66	67	68	**61** **65**	62 66	**63** 67	**64** 68	—	—	—	59	**60**
30	*Zn*	65,4	65 69	66 70	67 71	68 72	**65**	**66**	**67**	68	62 66	63 67	**64** **68**	—	—
31	*Ga*	69,9	—	—	—	—	65 **69**	66 **70**	67 **71**	68 72	66	67	68	63 67	64 68
32	*Ge*	72,5	**73**	74	75	76	—	—	—	—	66 **70**	67 **71**	68 **72**	67	68
33	*As*	74,96	—	—	—	—	**73**	74	[75]	76	—	—	—	67 **71**	68 **72**
34	*Se*	79,2	77 81	78 82	79 83	80 84	—	—	—	—	74	75	76	—	—
35	*Br*	79,9	[81]	82	83	84	77 81	78 82	[79] 83	80 84	—	—	—	75	76
36	*Kr*	82,9	[81] 85	[82] [86]	83 87	84 88	81	82	[83]	84	[78] [82]	79 83	[80] [84]	—	—
37	*Rb*	85,45	—	—	—	—	81 85	82 86	83 87	84 88	82	83	84	79 83	80 84
38	*Sr*	87,6	89	90	91	92	—	—	—	—	82 86	83 87	84 88	83	84
39	*Y*	89	—	—	—	—	89	90	91	92	—	—	—	83 87	84 88

Die umrahmten nach **Aston**, die unterstrichenen (von *Ne* bis *Se* angegeben), die Ganzzahligen.

Fortsetzung von Tabelle II.

Nr.		Atg.	System der Isotopen												
40	*Zr*	90,6	93 97	94 98	95 99	96 100	—	—	—	—	90	91	92	—	—
41	*Nb*	93,5	97	98	99	100	93 97	94 98	95 99	96 100	—	—	—	91	92
42	*Mo*	96,0	97 101	98 102	99 103	100 104	97	98	99	100	94 98	95 99	96 100	—	—
43	—	—	—	—	—	—	97 101	98 102	99 103	100 104	98	99	100	95 99	96 100
44	*Ru*	101,7	105	106	107	108	—	—	—	—	98 102	99 103	100 104	99	100
45	*Rh*	102,9	—	—	—	—	105	106	107	108	—	—	—	99 103	100 104
46	*Pd*	106,7	109 113	110 114	111 115	112 116	—	—	—	—	106	107	108	—	—
47	*Ag*	107,9	113	114	115	116	109 113	110 114	111 115	112 116	—	—	—	107	108
48	*Cd*	112,4	113 117	114 118	115 119	116 120	113	114	115	116	110 114	111 115	112 116	—	—
49	*In*	114,8	—	—	—	—	113 117	114 118	115 119	116 120	114	115	116	111 115	112 116
50	*Sn*	118,7	121	122	123	124	—	—	—	—	114 118	115 119	116 120	115	116
51	*Sb*	120,2	—	—	—	—	121	122	123	124	—	—	—	115 119	116 120
52	*Te*	127,5	125 129	126 130	127 131	128 132	—	—	—	—	122	123	124	—	—
53	*J*	126,9	129	130	131	132	125 129	126 130	127 131	128 132	—	—	—	123	124
54	*Xe*	130,2	[129] 133	130 [134]	131 135	[132] [136]	129	130	[131]	132	126 [130]	127 131	[128] [132]	—	—
55	*Cs*	132,8	—	—	—	—	129 133	130 134	131 135	132 136	130	131	132	127 131	128 132
56	*Ba*	137,4	137	138	139	140	—	—	—	—	130 134	131 135	132 136	131	132
57	*La*	139,0	—	—	—	—	137	138	139	140	—	—	—	131 135	132 136
58	*Ce*	140,25	141 145	142 146	143 147	144 148	—	—	—	—	138	139	140	—	—
59	*Pr*	140,6	145	146	147	148	141 145	142 146	143 147	144 148	—	—	—	139	140
60	*Nd*	144,3	145 149	146 150	147 151	148 152	145	146	147	148	142 146	143 147	144 148	—	—
61	—	—	—	—	—	—	145 149	146 150	147 151	148 152	146	147	148	143 147	144 148
62	*Sa*	150,4	153	154	155	156	—	—	—	—	146 150	147 151	148 152	147	148
63	*Eu*	152,0	—	—	—	—	153	154	155	156	—	—	—	147 151	148 152
64	*Gd*	157,3	157 161	158 162	159 163	160 164	—	—	—	—	154	155	156	—	—
65	*Tb*	159,2	161	162	163	164	157 161	158 162	159 163	160 164	—	—	—	155	156
66	*Dz*	162,5	161 165	162 166	163 167	164 168	161	162	163	164	158 162	159 163	160 164	—	—
67	*Ho*	163,5	—	—	—	—	161 165	162 166	163 167	164 168	162	163	164	159 163	160 164
68	*Er*	167,7	169	170	171	172	—	—	—	—	162 166	163 167	164 168	163	164
69	*Tu*	168,5	—	—	—	—	169	170	171	172	—	—	—	163 167	164 168
70	*Yb*	173,5	173 177	174 178	175 179	176 180	—	—	—	—	170	171	172	—	—
71	*Lu*	175,0	177	178	179	180	173 177	174 178	175 179	176 180	—	—	—	171	172
72	—	—	177 181	178 182	179 183	180 184	177	178	179	180	174 178	175 179	176 180	—	—
73	*Ta*	181,5	—	—	—	—	177 181	178 182	179 183	180 184	178	179	180	175 179	176 180
74	*W*	184,0	185	186	187	188	—	—	—	—	178 182	179 183	180 184	179	180
75	—	—	—	—	—	—	185	186	187	188	—	—	—	179 183	180 184

Fortsetzung von Tabelle II.

Nr.		Atg.	System der Isotopen											
76	*Os*	190,9	189 193	190 194	191 195	192 196	—	—	—	—	186	187	188	—	—
77	*Ir*	193,1	193	194	195	196	189 193	190 194	191 195	192 196	—	—	—	187	188
78	*Pt*	195,2	193 197	194 198	195 199	196 200	193	194	195	196	190 194	191 195	192 196	—	—
79	*Au*	197,2	—	—	—	—	193 197	194 198	195 199	196 200	194	195	196	191 195	192 196
80	*Hg*	200,6	201 205 209	[202] 206 210	203 207 211	[204] 208 212	—	—	—	—	194 [198]	195 [199]	196 [200]	195	196
81	*Tl*	204,0	205 209	206 210	207 211	208 212	201 205 209	202 206 210	203 207 211	204 208 212	—	—	—	195 199	196 200
82	*Pb*	207,15	205 209 213	206 210 214	207 211 215	208 212 216	205 209	206 210	207 211	208 212	202 206 210	203 207 211	204 208 212	—	—
83	*Bi*	208,0	—	—	—	—	205 209 213	206 210 214	207 211 215	208 212 216	206 210	207 211	208 212	203 207 211	204 208 212
84	*Po*	210	217	218	219	220	—	—	—	—	206 210 214	207 211 215	208 212 216	207 211	208 212
85	—	—	—	—	—	—	217	218	219	220	—	—	—	207 211 215	208 212 216

Masse 1, 2 oder 3 oder andere an, so ist die Zahl der Möglichkeiten eine unendliche. Ohne ganz bestimmte Hypothesen kommt man also nicht aus.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung: Neuere Anschauungen über chemische Elemente und ihre Atome, II[1]) gibt Kohlweiler einen Versuch eines Systems aller Isotopen, das in den Grundgedanken (nicht aber in den speziellen. Hypothesen) kaum wesentlich abweicht von den Versuchen, die über diese, jetzt aktuell gewordene Frage vom Verfasser publiziert wurden.

In Abweichung jedoch von der bis jetzt üblichen Annahme, daß alle Atomkerne aus Heliumkernen (α-Teilchen) und Kernelektronen mit einigen wenigen Wasserstoffkernen bestehen, verknüpft Kohlweiler die Zahl dieser Wasserstoffkerne mit den Gruppenelementen des periodischen Systems durch die Annahme, daß überall da, wo keine Valenzänderung eintritt — Eisen-Palladium-Platingruppe und seltene Erden, Wasserstoffkerne mit Elektronen, und zwar monovalente positive (H_2)-Teilchen für je eine Ordnungszahl statt α-Teilchen für je 2 Ordnungszahlen hinzukommen.

Ob diese Annahme sich späterhin als richtig erweisen wird, muß abgewartet werden. Nur möge hier betont werden, daß, wenn richtig, diese Annahme sich in jedem System der Isotopen, auch die vom Verfasser bisher publizierten, einfügen läßt, ohne dies sonst zu ändern. Die Zahl der Isotopen wird dadurch für diese Strecken einfach vergrößert, ohne daß die Einfügung der Kernelektronen oder der Zahl der Reihen, durch welche alle diese Systeme im wesentlichen bestimmt werden, eine Änderung zu erfahren braucht, denn statt einem α-Teilchen kommen einfach zwei halbe oder (H_2)-Teilchen.

Nun ist das α-Teilchen selber eine Kombination von 4 Wasserstoffkernen und 2 Elektronen, also $(H^+)_4\beta_2$.

Daneben fand Rutherford ein Teilchen $(H^+)_3$, ebenso zweivalent, also $(H^+)_3\beta$, und als Komponenten des Stickstoffatoms einfache Wasserstoffkerne. Außerdem aber Andeutungen, daß auch neutrale Kernteilchen vorhanden sind, deren Masse nicht angegeben wurde. Die Verbindungsgewichte 7, 9, (11), 12, 14, mit den Ordnungszahlen 3, 4, (5), 6, 7, fragen weiter, wenn die Zahl der α-Teilchen immer die höchst mögliche ist, bzw. $(H^+)_3\beta_2$; $(H^+)_2\beta$; $(H^+)_3\beta_2$; $(H^+)_4\beta_2$; $(H^+)_2\beta$ als Initialteilchen.

Gegeben ist diese Mannigfaltigkeit dadurch daß am einfachsten mit der Möglichkeit man rechnet, daß alle neutralen und positiven Initialteilchen, deren Masse 4 nicht übersteigt, möglicherweise durch eine vollständige Reihe vertreten wäre. Diese 14 Initialteilchen und das daraus abgeleitete vollständige System bis zu den Radioelementen gibt Tabelle II.

Sogar diese Beschränkung — daß keine negativen zusammengestellten Initialteilchen bestehen — und daß (wohl durch die außerordentliche Stabilität des α-Teilchen) höhere Kombinationen nicht vorkommen, kann nur eine vorläufige sein.

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 311, 1920.

Damit ist ein System der Isotopen aber noch keineswegs gegeben.

Eine starke Anweisung für die Existenz gewisser Isotopen liegt noch in den ganzen Zahlen oder Annäherung an dieselben bei den experimentellen Atomgewichten. Ein experimentelles Atomgewicht 96,0; 139,0; 152,0; 175,0; 184,0; oder die Annäherung 102,9; 107,9; 126,9; 190,9; 193,1 läßt auf dieselben ganzzahligen Isotopen schließen, wie unter anderen bei $82{,}9 = 83\,(Kr)$ bestätigt wurde. So fand Aston nur beim Br (79,9) kein Vorherrschen der Isotope 80, sondern 79 und 81, in ungefähr gleicher Stärke vertreten, und beim Hg (200,6) keine Isotope 201, bei allen andern Atomgewichten aber eine Isotope wie Abrundung zu ganzen Zahlen erwarten läßt.

Auch größere Abweichungen sind also jedenfalls noch zu erwarten. Zwar kann 132,8 sowohl durch 3 Isotopen von 132, und 2 von 134, als durch 4 Isotopen von 133 und 1 von 132, oder auch auf viele andere Weisen erklärt werden, aber bei Ne (20,2), Si (28,3), Cl (35,46), Ar (39,88), Xe (132,32), die größten Abweichungen wurden immer die nächstliegenden Isotopen gefunden (132?).

(Bilden diese ganzen Zahlen also auch eine wertvolle Bereicherung zu den bereits gefundenen Isotopen, so sind sie doch zusammen vollkommen ungenügend zur Abgrenzung der verschiedenen Reihen. Unter Reihen wird hier verstanden eine Anzahl Isotopen, deren Masse nur Unterschiede von $4n$-Einheiten aufweist, und die auch tatsächlich genetisch durch Einlagerung oder Austretung von α- und β-Teilchen auseinander entstehen könnten, da die Zahl der Kernelektronen der Ladung entsprechend regelmäßig geändert wurde. Durch Extraeinlagerung von H^+- oder β-Teilchen würden sie ineinander übergehen können.)

Für Kr wären also 80, 81(?), 82, 83 und 84; für Xe 128, 129, 130(?), 131 und 132 theoretisch zu erwarten, die außer 81 bekanntlich alle gefunden wurden. Umgekehrt kann auf die hinzugefundenen (für Kr 78 und 86, für Xe 134 und 136) die $4\alpha/2\beta$-Hypothese angewendet werden. Da die nach Analogie aus der $4\alpha/2\beta$-Regel gefundenen Isotopen (sowohl die von den experimentell gefundenen als die aus der reduzierten Ganzzahligkeit abgeleiteten) frei von einer jeden Hypothese über die Reihen sind, mögen sie zunächst in einer Tabelle III zusammengestellt werden. Sie bilden also nur eine Auswahl, kein System. Die hinzugefundenen mit ihren Analogen wurden umklammert.

Es möge bemerkt werden, daß die neuen von Aston für Xe gefundenen Zahlen (A) mit den aus den für Kr gefundenen berechneten (B)

Tabelle III A.

Ganzzahlige Atomgewichte und analoge Isotopen.

	$24-29$ $Cr-Cu$	$30-35$ $Zn-Br$	$36-41$ $Kr-Nb$	$42-47$ $Mo-Ag$	$48-53$ $Cd-J$	$54-59$ $Xe-Pr$	$60-65$ $Nd-Tb$	$66-71$ $Dy-Lu$	$72-77$ $-Ir$	$78-85$ $Pt-Bi$	Limites $Cr-Bi$
$6p$	100,0	113,4	114,9	112,0	112,4	114,2	112,3	114,5	—	115,2	112—116
$6p+1$	118,0	117,9	117,45	—	114,8	110,8	—	115,5	117,5	117,2	114,8—118,0
$6p+2$	110,8	120,5	116,6	117,7	118,7	121,4	118,4	119,7	120,0	120,6	117,7—121,4
$6p+3$	123,0	123,0	121	118,9	120,2	123,0	120,0	120,5	—	—	118,0—123,0
$6p+4$	122,7	127,2	122,6	122,7	127,5	124,25	125,3	125,3	126,9	—	122,6—127,5
$6p+5$	127,6	(127,9)	125,5	123,88	126,9	124,6	127,2	127,0	126,1	123,88—129,1	123,88—129,1
	— 64	— 48	— 32	— 16	+ 0	+ 16	+ 32	+ 48	+ 64	+ 80	
$6p$	116	113?	115	112	112?	114?	112?	—	—	115	112—114—115—116
$6p+1$	119	118	117?	—	115	117?	—	—	—	117?	115—117—118—119
$6p+2$	120?	—	120?	118?	119	121?	118?	120?	120	—	118—120
$6p+3$	123	123	121?	120	123	125?	—	—	—	—	119—120—123
$6p+4$	123	127?	123?	123?	—	124?	125?	127	127	—	123—124—125—127
$6p+5$	125?	—	—	124	127	125?	127?	127	129	—	124—127—129

	Limites $Cr-Bi$
$6p$	112—116
$6p+1$	114—119
$6p+2$	117—122
$6p+3$	118—123
$6p+4$	122—128
$6p+5$	125—130
	112,0—116,0
	114,8—118,0
	117,7—121,4
	118,0—123,0
	122,6—127,5
	123,88—129,1
	112—114—115—116
	115—117—118—119
	118—120
	119—120—123
	123—124—125—127
	124—127—129
$6p$	113?
$6p+1$	—
$6p+2$	121?
$6p+3$	119?
$6p+4$	121?
$6p+5$	125? 128?

Tabelle IIIB.

Atg.		N	$(4n)$	$(4n+1)$	$(4n+2)$	$(4n+3)$
	Cu	63,6	60 (64)	(61) 65	—	
30	*Zn*	65,4	64 68 **72**	(65)	**62** 66 **70**	63
	Ga	69,9	—	69	70	67
	Ge	72,5	72	(73)	70	67 71
33	*As*	75,0	72	(73)	—	(71)
	Se	79,2	**76**	77	—	71 75
	Br	79,9	76 (80)	(77) 81	—	75 79
36	*Kr*	82,9	80 84 **88**	(81)	**78** 82 **86**	79
	Rb	85,45	—	85	86	83
	Sr	88,7	88	(89)	86	83 87
39	*Y*	89	88	(89)	—	(87)
	Zr	90,6	92	93	—	87 91
	Nb	93,5	92 (96)	(93) 97	—	91 95
42	*Mo*	96,0	96 100 **104**	(97)	**94** 98 **102**	95
	—	—	—	101	102	99
	Ru	101,7	104	(105)	102	99 103
45	*Rh*	102,9	104	(105)	—	(103)
	Pd	106,7	108	109	—	103 107
	Ag	107,9	108 (112)	(109) 113	—	107 111
48	*Cd*	112,4	112 116 **120**	(113)	**110** 114 **118**	111
	In	114,8	—	117	118	115
	Sn	118,7	120	(121)	118	115 119
51	*Sb*	120,2	120	(121)	—	(119)
	Te	127,5	124	125	—	119 123
	J	126,9	124 (128)	(125) 129	—	123 127
54	*X*	130,2	128 132 **136**	(129)	**126** 130 **134**	127
	Cs	132,8	—	133	134	131
	Ba	137,4	136	(137)	134	131 135
57	*La*	139,0	136	(137)	—	(135)
	Ce	140,25	140	141	—	135 139
	Pr	140,6	140 (144)	(141) 145	—	139 143
60	*Nd*	144,3	144 148 **152**	(145)	**142** 146 **150**	143
	—	—	—	149	150	147
	Sa	150,4	152	(153)	150	147 151
63	*Eu*	152,0	152	(153)	—	(151)
	Gd	157,3	156	157	—	151 155
	Tb	159,2	156 (160)	(157) 161	—	155 159
66	*Ds*	162,5	160 164 **168**	(161)	**158** 162 **166**	159
	Ho	163,5	—	165	166	163 167
	Er	167,7	168	(169)	166	(167)
69	*Tu*	168,5	168	(169)	—	167 171
	Yb	173,5	172	173	—	171 175
	Lu	175,0	172 (176)	(173) 177	—	175
72	—	—	176 180 **184**	(177)	**174** 178 **182**	179
	Ta	181,5	—	181	182	179 183
	W	184,0	184	(185)	182	(183)
75	—	—	184	(185)	—	183 187
	Os	190,0	188	189	—	187 191
	Ir	193,1	188 (192)	(189) 193	—	191
78	*Pt*	195,2	192 196 **200**	(193)	**190** 194 **198**	195
	Au	197,2	—	197	198	195 199

Tabelle IV.

Xe	*A* . . .	—	—	128	129	130	131	132	—	134	—	136
	B . . .	126	—	128?	—	130?	131	132	—	134	—	—
	C . . .	—	—	128	—	130	131	—	133	—	135	—
Kr		**78**	—	**80**	—	**82**	**84**	**84**	—	**86**	—	—
Xe		—	—	**128**	**129**	**130**	**131**	**132**	—	**124**	—	**136**

viel besser übereinstimmen, als die zuerst für *Xe* gegebenen als roughly provisional bezeichneten (C). Tabelle III.

Werden die 3 Reihen in dieser Folge untereinander gestellt und dann die vollständigen Reihen nach der $4\alpha/2\beta$-Hypothese für *Kr* und *Xe* (die nichtgefundenen sind unterstrichen), und bedenkt man, daß die Reihen die gefundenen Minimalreihen sind, so ist die Übereinstimmung auffallend und eine gute Stütze für die Hypothese.

Nun kommen in jeder vollständigen Reihe auf je 6 Ordnungszahlen auch 6 Isotopen, und nimmt, weil jede weitere Isotope durch Hinzu-

treten von einem Kernteilchen entstand, die Zahl der Kernteilchen für je 6 Ordnungszahlen um je 6 Einheiten zu. Durchschnittlich muß also die Zahl der Isotopen für jede Ordnungszahl gleich der Zahl der Reihen sein. Tabelle III weist also offenbar noch viele Lücken auf.

Sind sowohl die Initialteilchen als das Gesetz der Einfügung der β-Teilchen gegeben, so muß umgekehrt das periodische System in seiner eigentümlichen angenäherten Regelmäßigkeit von diesen beiden aus erklärt werden können. Die beiden ersten Ordnungszahlen weisen dabei auf die Initialteilchen, deren Masse von 1 bis 4, und deren Ladung von 0 bis 4 wechselt und die in dem α-Teilchen oder Heliumkerne ihren typischen Vertreter finden.

Die beiden ersten kleinen Perioden weisen dann auf das Hinzukommen von $2\times4\,\alpha$-Teilchen ohne β-Teilchen hin. Würden keine weiteren β-Teilchen hinzukommen, so würde das experimentelle Atomgewicht im Durchschnitt immer gleich der doppelten Ordnungszahl bleiben.

Statt dessen finden wir gleich am Anfang der ersten großen Periode die erste Aufnahme von 2β-Teilchen, sowohl in dem $4n$, als in dem $(4n+3)$-Typus (40 beim Ar wie beim Ca; 35 und 39 beim Cl). Die nächsten 4α-Teilchen können hier also keine regelmäßige kleine Periode von 8, sondern nur eine solche von 6 Ordnungszahlen bilden. Dann kommt eine zweite Gruppe von annähernd 6 Ordnungszahlen — mit einem Sprung der experimentellen Atomgewichte am Ende — die in dem periodischen System mit der Regelmäßigkeit der 8 Vertikalreihen nur durch Zusammenlegung von 3 an einer Stelle in Einklang (?) gebracht werden konnten, und erst eine dritte Gruppe von 6 Ordnungszahlen stellt die anfängliche Periodizität wieder her.

Schon in einer ersten Abhandlung über das periodische System (1907), wo alle Atome als „sekundäre Abänderungen von α-Teilchen-Konglomerationen" aufgefaßt wurden, wurden diese Gruppenelemente der VIII. Reihe als verkümmerte kleine Perioden aufgefaßt. Da wir jetzt wissen, wie Einfügung von 2β-Teilchen auf 4α-Teilchen zu 6 statt zu 8 Ordnungszahlen führt, während die Valenzelektronen nach wie vor einer Anordnung nach 8 Reihen zustreben, ist es kaum möglich, in dieser ganzen Anordnung nicht eine Zusammenwirkung von nur in unvollkommener Weise zu vereinbarenden Regelmäßigkeiten zu sehen, und die großen Perioden von 18 Ordnungszahlen auf etwas anderes als 3×6, statt ursprünglich 3×8 Elementen zurückzuführen, von denen nur 2×8 sich mit einem Reste von 2 nach den Valenzen ordnen können.

Auch die zweite große Periode führt zu derselben Erklärung, und die allmähliche Änderung der Eigenschaften bis zu den ausgesprochenen Ausnahmen (die seltenen Erden) läßt dennoch, z. B. in dem Fehlen eines Elementes in der Ordnungszahl 61 wie in 43, eine gleichartige Wirkung auch weiterhin erkennen, wie auch beim Ta, und wohl schon vorher, die Übereinstimmung mit den großen Perioden wiederhergestellt wird.

Neben dem eigentümlichen Verhalten der Valenz und Verwandtschaft tritt hier aber eine weitere Reduktion der Länge der Periode auf, und zwar von 2×18 auf 2×16 (oder $18+14$). Auch diese Reduktion findet in der Zahl der eingefügten β-Teilchen am Ende dieser größten Periode einen Widerklang, als wären hier 2×6 Ordnungszahlen zu 2×4 hineingeschrumpft.

Gleichzeitig aber tritt Instabilität und radioaktiver Zerfall ein und damit Unregelmäßigkeit der Reihen gegeneinander, wie auch komplexer Zerfall. Eine vollständige Erklärung wäre hier denn auch kaum zu geben.

Zusammenfassung.

Mindestens zwei Grundbedingungen müssen erfüllt sein, wenn von einem aufstellbaren System der Isotopen überhaupt die Rede sein könnte.

1. Die Zahl der den α- und β-Teilchen zugefügten Wasserstoffkerne oder deren Kombinationen mit Kernelektronen (β-Teilchen) muß, wie bis jetzt auch allgemein angenommen, eine sehr geringe sein — also nur eine Beimischung bilden.
2. Die Hinzutretung von Kernelektronen (d. h. β-Teilchen) muß ganz bestimmten Gesetzen unterworfen sein.

Stimmen beide Bedingungen zu, so ist die weitere Frage sowohl:

1. die Zahl der Beimischungen (weil von Anfang der Reihe an vorhanden, besser Initialteilchen genannt) zu bestimmen, als:
2. die Reihenentwicklung von diesen Initialteilchen ab durch ein Gesetz der β-Teilcheneinfügung festzulegen.

Für jede dieser Fragen wurde oben eine geeignete Hypothese gegeben und nochmals versucht, ein allgemeines System der Isotopen aufzustellen.

Scheveningen, Dezember 1920.

(Eingegangen 12. Januar 1921.)

Über Beziehungen, welche zwischen den Konstanten der radioaktiven Körper bestehen.

Von Hans Th. Wolff.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) stellte der Verfasser die Formel auf

$$\log R = x \log (k - s) + y, \qquad (1)$$

in welcher R die Reichweite eines α-Strahlers bedeutet und s die Zahl ist, welche angibt, das wievielte Zerfallsprodukt er innerhalb seiner Zerfallsreihe ist, während x, y und k Konstanten sind. Die Körper ThC, RaF, AcX, AcC und AcC' $(= AcC_2)$ fügen sich dieser Beziehung nicht. Es sei hier nachgetragen, daß ThC, AcX und AcC' der Gleichung dann auch Genüge leisten, wenn man für sie Werte von s einsetzt, welche ihnen eigentlich nicht zukommen. Für ThC ist $s = 5$ einzuführen an Stelle des Wertes $s = 8$, für AcX $s = 2$ statt $s = 3$ und für AcC' $s = 5$ statt $s = 8$. Demgemäß fallen die Reichweiten folgender Körper paarweise nahezu zusammen: ThC und $ThEm$, AcX und $RaAc$, AcC' und AcA. Tabelle I zeigt, mit welchem Genauigkeitsgrade Formel (1) von den genannten Produkten erfüllt wird.

Tabelle I.

	s	$\log R_{beob.}$	$\log R_{ber.}$
ThC	5	0,671	0,675
$ThEm$	5	0,676	0,675
AcX	2	0,606	0,605
$RaAc$	2	0,602	0,605
AcC'	5	0,786	0,777
AcA	5	0,774	0,777

Wie bereits l. c. S. 393 erwähnt ist, sind nach F. G. Carruthers die Logarithmen der Reichweiten für jede Gruppe von Isotopen angenähert lineare Funktionen der Logarithmen der Atomgewichte. An Stelle dieser Regel, sowie der Formel (1), kann man schreiben:

$$\log R = \xi \log (\tfrac{3}{4} M - L + K) + \eta, \qquad (2)$$

wobei M die durch das Atomgewicht ausgedrückte Masse des Kerns und L seine durch die Atomnummer ausgedrückte Ladung bedeutet, während K, ξ und η Konstanten sind.

Daß in dieser Gleichung das Gesetz (1) enthalten ist, zeigt folgende einfache Überlegung: Bei einer α-Strahlumwandlung ändert sich M um -4 und L um -2, demnach der Klammerausdruck von (2) um $-3+2$, also um -1. Bei einer β-Strahlumwandlung ändert sich nur L, und zwar um $+1$, der Klammerausdruck somit um -1. Man sieht, daß auf jede Zerfallsstufe die gleiche Abnahme des Klammerausdruckes entfällt, was von Formel (1) verlangt wird. Es ist wohl als eigenartig zu bezeichnen, daß die Reichweite bei Betrachtung einer einzelnen Radiofamilie einerseits als eine Funktion der beiden den Kern charakterisierenden Größen Atomgewicht und Ladung dargestellt werden kann, andererseits aber auch als eine Funktion einer einzigen Größe, nämlich der Nummer der Zerfallsstufe, wobei die Abhängigkeit vom Atomgewicht zugleich einen Zusammenhang zwischen Gliedern von verschiedenen radioaktiven Familien bedeutet.

Die Uranradiumreihe hat die Eigentümlichkeit, daß für die Glieder UI bis mit Ra die Konstanten x und y in (1) nur etwa halb so große Werte besitzen als für die übrigen Glieder. Somit hat man für die genannten Körper in (2) gesonderte Werte der Konstanten ξ und η einzusetzen. Hierbei ist aber zu bemerken, daß UII zugleich der allgemeinen Formel (2) genügt. Bei einer graphischen Darstellung hat man es mit zwei Geraden zu tun, welche sich in dem zu UII gehörigen Punkte schneiden.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die 5 eingangs erwähnten Körper, welche Gleichung (1) nicht erfüllen, selbstverständlich auch Regel (2) nicht befolgen können. Von diesen zeigen ThC, RaF und AcC hinsichtlich der Reichweiten ein abnormes Verhalten (l. c. S. 393); in AcC' verwandelt sich nur ein sehr geringer Bruchteil des doppelt zerfallenden AcC.

Graphische Darstellungen sprechen dafür, daß Formel (2) die Beobachtungen etwas besser wiedergibt, als eine Gleichung von der Form

$$\log R = \xi \cdot (\tfrac{3}{4} M - L + K) + \eta. \qquad (2a)$$

Zur genaueren Festlegung der Konstanten ξ und η in Formel (2) wurde die Methode der kleinsten Quadrate benutzt. Wie l. c. S. 393 erwähnt ist, kann man in Gleichung (1) die Konstante k bis zu einem gewissen Grade willkürlich wählen. Gleiches gilt von der Konstanten K. Wir setzen für diese den Wert $-26{,}09$ ein, so daß für Th $(M = 232{,}12$, $L = 90)$ $\frac{3}{4} M - L + K = 58{,}00$ wird, wie dies der l. c. für Th aufgeführten Beziehung (daselbst als Gleichung (2) bezeichnet) entspricht. Man gelangt zu der Gleichung

$$\log R = -6{,}8427 \cdot \log (\tfrac{3}{4} M - L - 26{,}09) + 12{,}4765. \qquad (3)$$

Mit welcher Genauigkeit diese Beziehung erfüllt wird, ist aus Tabelle II zu ersehen.

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 393, 1920. Im folgenden mit l. c. bezeichnet.

Für UII wurde gesetzt: $M = 234{,}17$ und $L = 92$, für $Prot\,Ac$: $M = 231{,}17$ und $L = 91$. Das letztgenannte Atomgewicht entspricht der Annahme, daß UY aus UII unter Aussendung von $H_3{}^{++}$ entsteht. Dieses Heliumisotop ist von Rutherford als Kernbaustein festgestellt worden[1]). Die Reichweiten (cm) gelten für 0° C und 760 mm Druck. Es bedeutet

$$u = \tfrac{3}{4} M - L - 26{,}09\,,$$
$$\Delta = \log R_{ber.} - \log R_{beob.}$$

Der mittlere Fehler von $\log R_{ber.}$ beträgt $\pm$ 0,0045 (1 Proz. Fehler von R). Schließt man $Ra\,Th$ und UX aus, welche bei der Berechnung von ξ und η nicht mit verwendet wurden, so erhält man den mittleren Fehler $\pm$ 0,0032.

Tabelle II.

	u	$\log K$	Δ
Th	58,00	0,412	— 0,002
Ra Th	55,00	0,565	+ 0,003
Th X	54,00	0,611	+ 0,011
Th Em	53,00	0,676	+ 0,002
Th A	52,00	0,732	+ 0,003
Th C'	49,00	0,912	— 0,001
UII	$57{,}53_8$	0,439	— 0,005
Ra Em	$54{,}53_8$	0,596	— 0,003
Ra A	$53{,}53_8$	0,653	— 0,005
Ra C'	$50{,}53_8$	0,818	+ 0,001
Prot Ac	$56{,}28_8$	0,497	+ 0,002
Ra Ac	$54{,}28_8$	0,602	+ 0,005
Ac Em	$52{,}28_8$	0,723	— 0,005
Ac A	$51{,}28_8$	0,774	+ 0,001

Die l. c. mit (3) bezeichnete, für die Körper UI bis mit Ra gültige Beziehung kann man entsprechend obiger Gleichung (2) auch schreiben:

$$\log R = -3{,}183 \log \left(\tfrac{3}{4} M - L - 26{,}628\right) + 6{,}033\,. \qquad (4)$$

Besonders hervorzuheben ist das Verhalten des $Prot\,Ac$. Wählt man die Darstellungsform (1), so genügt dieser Körper gemäß der Zerfallsfolge $UII \to UY \to Prot\,Ac$ der für UI bis mit Ra gültigen Beziehung [l. c. Formel (3)]. Nach dem oben über den Zusammenhang, der zwischen den Gleichungen (1) und (2) besteht, Gesagten, erfüllt $Prot\,Ac$ auch Formel (4), wenn man voraussetzt, daß UII unter α-Strahlung in UY übergeht. Wird aber, wie dies oben geschah, angenommen, daß sich UII unter Aussendung von $H_3{}^{++}$-Partikeln in UY verwandelt, so kann Gleichung (4) von $Prot\,Ac$ nicht erfüllt werden. Statt dessen fügt es sich jetzt aber der für die Mehrzahl der α-Strahler gültigen Beziehung (3). Durch die Ausstrahlung von $H_3{}^{++}$ wird somit ein Übergang von dem für die Körper UI usw. gültigen Sondergesetz (4) zu der allgemeinen Formel (3) geschaffen. Man kann daher vermuten, daß das abweichende Verhalten jener Körper mit der Aussendung des $H_3{}^{++}$ in Zusammenhang steht.

Für $Ac\,Em$ hat man neben dem Wert $\log R = 0{,}723$ auch gefunden: $\log R = 0{,}732$[1]). Die entsprechende Reichweite würde einem Körper ($Ac\,Em'$) zukommen, welcher aus $Ac\,Em$ durch Aussendung von $H_3{}^{++}$ entsteht, dem also der Wert $u = 52{,}03_8$ zugehört und der zu $Ac\,A$ isotop ist. Nach (3) ergibt sich jetzt: $\log R = 0{,}732$, also genau der beobachtete Betrag.

Für $Ac\,A$ hat man außer $\log R = 0{,}774$ auch erhalten: $\log R = 0{,}790$[1]). Dieser Wert könnte einem Körper ($Ac\,A'$) zugehören, in welchen sich $Ac\,A$ unter Ausstrahlung einer $H_3{}^{++}$-Partikel verwandelt und der zu $Ac\,B$ isotop ist. Für $Ac\,A'$ ist $u = 51{,}03_8$, somit $\log R = 0{,}790$. Wiederum liegt vollständige Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert vor. Es ist bemerkenswert, daß sich $Ac\,A'$ der Geiger-Nuttallschen Zerfallskonstanten-Reichweitenbeziehung besser fügt als $Ac\,A$.

Außer den Annahmen, welche hier über den Ursprung der erwähnten hypothetischen Körper gemacht wurden, sind noch andere möglich, doch soll auf diese hier nicht eingegangen werden. Es sei darauf hingewiesen, daß $Ac\,Em'$ und $Ac\,A'$ größere Reichweiten besitzen, als die Körper $Ac\,Em$ und $Ac\,A$, als deren Abkömmlinge man jene Produkte sich denken könnte. Daher würde man z. B. bei einer Bestimmung der Reichweite von $Ac\,Em$, dem nur wenig $Ac\,Em'$ beigemengt ist, doch wohl diejenige des letzteren Körpers beobachten können.

Nennt man die Reichweite eines α-Strahlers einer Radiofamilie R_1 und diejenige des analogen α-Strahlers einer anderen Familie R_2, so gilt für Körper, welche Gleichung (3) erfüllen:

$$\log R_1 = -6{,}8427 \cdot \log u + 12{,}4765\,,$$
$$\log R_2 = -6{,}8427 \log (u + \delta) + 12{,}4765\,.$$

Solange dieselben beiden Familien betrachtet werden, hat δ einen konstanten Wert. Es folgt:

1) Vgl. E. Rutherford, Nat. **105**, 500, 1920 (Phys. Berichte **1**, 1252, 1920). Das Atomgewicht 227 für Ac wurde bereits früher von Fajans vorgeschlagen (diese Zeitschr. **16**, 456, 1915). Vgl. auch St. Meyer, Zeitschr. für physik. Chem. **95**, 407, 1920. — $H_3{}^{++}$ wird X_3 genannt.

1) Siehe die Tabelle auf S. 262 des Lehrbuches der Radioaktivität von St. Meyer und E. v. Schweidler (Leipzig und Berlin 1916).

$$\log \frac{R_1}{R_2} = 6{,}8427 \log \left(1 + \frac{\delta}{u}\right). \qquad (5)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen berechnet sich bekanntlich nach der Formel

$$v = \sqrt[3]{R} \cdot \text{Konst.}$$

Daher ist

$$\log \frac{v_1}{v_2} = 2{,}2809 \log \left(1 + \frac{\delta}{u}\right).$$

Da sich $1 + \frac{\delta}{u}$ nur wenig verändert bei konstantem δ, so ergibt sich der Satz, daß die Quotienten der Anfangsgeschwindigkeiten von je zwei analogen α-Strahlern zweier Radiofamilien in angenähert konstantem Verhältnis zueinander stehen. Dieser wurde vom Verfasser l. c. S. 395 im Anschluß an die Regel von R. Swinne ausgesprochen, welche lautet: Der Unterschied zwischen der Anfangsgeschwindigkeit eines α-Strahlers einer Radiofamilie und der des analogen α-Strahlers einer anderen Familie ist für diese beiden Familien angenähert konstant. Es ist hervorzuheben, daß die beiden Regeln auch für Körper Gültigkeit haben, deren α-Strahlung der Gleichung (3) nicht Genüge leistet (*Io*, *Ra*, *ThC*, *AcX*, *AcC* und *AcC'*).

Schließlich möge eine Bemerkung folgen, welche die Zerfallskonstanten λ der radioaktiven Körper betrifft. Wenn ein α-Strahler, sowohl obiger Formel (1), als auch der Geiger-Nuttallschen Gleichung

$$\log \lambda = A + B \log R$$

Genüge leistet, so läßt sich $\log \lambda$ als lineare Funktion von $\log(k - s)$ darstellen. Es liegt die Vermutung nahe, daß letztere auch die Logarithmen der Zerfallskonstanten der β-Strahler zur Darstellung bringt. Dies ist aber, abgesehen vielleicht von *Ac*, nicht der Fall.

Zusammenfassung.

Die Reichweite R eines α-Strahlers kann man als Funktion der Masse M (= Atomgewicht) und der Ladung L (= Atomnummer) des Atomkernes darstellen in der Form:

$$\log R = \xi \log \left(\tfrac{3}{4} M - L + K\right) + \eta.$$

Die Konstanten ξ und η wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt; über die Konstante K kann man innerhalb gewisser Grenzen frei verfügen. *ThC*, *RaF*, *AcX*, *AcC* und *AcC'* leisten dieser Gleichung nicht Genüge, und für die Glieder der Uranradiumreihe *UI* bis mit *Ra* gilt eine spezielle Formel der genannten Art, in welcher ξ und η abweichende Werte besitzen. Die Reichweite von *UII* erfüllt zugleich auch die allgemeinere Gleichung.

Gewissen Sonderbeträgen, welche die Reichweitebestimmungen für *AcEm* und *AcA* ergeben hatten, kann man auf Grund der angeführten Beziehung hypothetische α-Strahler zuordnen, über deren mögliche Einreihung in das Zerfallsschema Angaben gemacht werden.

Die obige Formel wird mit einem die Anfangsgeschwindigkeiten der α-Strahlen entsprechender Zerfallsprodukte betreffenden Satze in Zusammenhang gebracht, welcher bereits früher vom Verfasser im Anschluß an eine diesbezügliche Regel von R. Swinne ausgesprochen worden war.

Es folgt eine kurze Bemerkung über die Frage nach einem mathematischen Ausdruck für die Zerfallskonstanten.

Bemerkungen zu zwei früheren Arbeiten des Verfassers.

In Gleichung (4) (l. c. S. 393) ist die Größe s derart aufzufassen, daß ihr Betrag für *RaEm* gleich 0 ist. In Tabelle VII (l. c. S. 395) muß die unterste Zahl der mit III – I überschriebenen Spalte 0.16 heißen statt 0.15 — Die Tabelle I (diese Zeitschr. **21**, 176. 1920) enthält auch nach Vornahme der l. c. am Schluß erwähnten Änderungen Werte, die nicht einwandfrei sind. Man kann auf dem eingeschlagenen Wege auf Grund der gegenwärtig vorliegenden Beobachtungen kaum einen sicheren Schluß über die Konstanz der Größe B der Geiger-Nuttallschen Gleichung ziehen.

Dresden, im Januar 1921.

(Eingegangen 18. Januar 1921.)

Zur Theorie des Gleit- und Rollwiderstandes der festen Körper. I. (Gleitende Reibung.)

Von Sigmund Fuchs.

I. Das Wesen der gleitenden Reibung ist bis nun eine offene Frage geblieben. Zahlreiche Versuche verschiedener Forscher in der letzten Zeit haben den großen Einfluß der die gleitenden Körper umgebenden Atmosphäre auf die Reibungserscheinungen erwiesen. Wir wollen nun versuchen zu zeigen, daß die seinerzeit von Klein und Sommerfeld gestellte Frage[1]: „Wird es möglich sein, auch die trockene Reibung unserem physikalischen Verständnis näher zu bringen, indem wir die zwischen den reibenden Oberflächen verbleibende Luftschicht als eine Art Schmiermittel auffassen und auf sie die Reibungsgesetze der kinetischen Gastheorie anwenden?" — bejaht werden kann.

Die Verdichtung der Gase an der Oberfläche der festen Körper ist eine bekannte

1) „Über die Theorie des Kreisels", S. 546.

Tatsache. Jeder in Berührung mit einem Gase befindliche feste Körper überzieht sich mit einer sehr dünnen und stark verdichteten Schicht dieses Gases. Die Dichte dieser „Gashaut" nimmt stetig mit dem Druck ab; bei sehr kleinen Drucken wird die Gashaut so dünn, daß ihr Einfluß auf die gaskinetischen Erscheinungen an der Oberfläche der Körper verschwindet[1]).

Wir nehmen nun im folgenden an, daß zwei feste Körper, die sich längs einer Fläche von der Größe F berühren, in relativer gleitender Bewegung mit der Geschwindigkeit U sich befinden. Die Körper sind durch eine Luftschicht von sehr kleiner Dicke voneinander getrennt. Während der Bewegung wird eine hydrodynamische (eigentlich gaskinetische) Reibungskraft R in der die Körper trennenden Luftschicht entwickelt, deren Größe bei Annahme konstanter Dicke h der Luftschicht folgende Formel angibt[2]):

$$R = \frac{\eta F U}{h + \frac{\eta}{\lambda_1} + \frac{\eta}{\lambda_2}} \qquad (1)$$

Hierin bezeichnen:

η den Koeffizienten der inneren Reibung in der Luftschicht,

λ_1, λ_2 die Koeffizienten der äußeren Reibung der Luft mit der einen bzw. anderen Berührungsfläche.

Es ist klar, daß die beiden Berührungsflächen einander mathematisch genau nicht entsprechen können. Wegen der unvollkommenen Bearbeitung verbleiben an der Oberfläche kleine Vorsprünge und Vertiefungen, die zwar ganz unmerklich, von derselben Größenordnung aber wie die Dicke der „schmierenden" Luftschicht sein können. Außer dieser mechanischen Unebenheit gibt es noch eine molekulare Unebenheit, d. i. ultramikroskopisch kleine Vertiefungen und Vorsprünge, die vollkommen unregelmäßig verteilt sind. Man kann demnach die Dicke der Luftschicht als Funktion irgendwelcher Veränderlichen nicht bestimmen, weil ihre Größe von Punkt zu Punkt wechselt und den Gesetzen des Zufalls unterliegt. Es ist aber möglich, von einer mittleren, obzwar imaginären Dicke h_m zu sprechen und diese für jeden einzelnen Fall zu ermitteln. Im folgenden werden wir an Stelle von h in der Formel (1) h_m einsetzen.

Wir wollen nun die Abhängigkeit von h_m von verschiedenen Umständen untersuchen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Dicke der die Körper trennenden Luftschicht von der gegenseitigen Pressung der Körper abhängig ist, und zwar entspricht einem größeren Drucke eine kleinere Dicke der Schicht. Wir nehmen an, daß h_m dem Drucke pro Quadrateinheit der Berührungsfläche umgekehrt proportional ist. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß h_m eine Funktion von η und λ sein muß, denn je kleiner die Koeffizienten der inneren und der äußeren Reibung sind, desto leichter wird die Luftschicht unter sonst gleichen Umständen herausgepreßt. Demnach muß auch h_m von der Temperatur abhängig sein.

Es ist eine interessante Tatsache, daß h_m auch von der relativen Gleitgeschwindigkeit abhängig sein muß. Es ist klar, daß die einander entsprechenden Elemente der Oberflächen beider sich „reibenden" Körper einander parallel nicht sein können, erstens wegen der unvollkommenen Bearbeitung und zweitens wegen der elastischen, hysteresen und plastischen Deformationen, die durch die Belastung entstehen. Wir wissen, daß die Formänderungen außer von den äußeren Kräften auch vom Material und Form beider Körper abhängig sind, demnach kaum für die beiden durch die Luftschicht getrennten Oberflächen gleich sein können. Nun ist bekannt, daß, wenn zwei gegeneinander geneigte Ebenen in relativer Bewegung mit wachsender Geschwindigkeit sich befinden, die äußere Luft sich immer mehr und mehr zwischen die beiden Ebenen einschiebt, und zwar dann, wenn die Richtung der relativen Geschwindigkeit gegen die Spitze des Neigungswinkels gerichtet ist. Demnach wächst der Luftdruck zwischen den Ebenen mit der Geschwindigkeit. Die zur relativen Geschwindigkeit senkrechte Komponente des Luftdruckes erreicht bei gewisser Geschwindigkeit (sog. „kritischen Geschwindigkeit") die Größe der auf die beiden Ebenen wirkenden ebensolchen Komponenten der äußeren Kräfte (Belastung)[1]). Unterhalb der kritischen Geschwindigkeit bewirkt sie eine Entlastung beider Flächen, oberhalb der kritischen Geschwindigkeit bleibt sie konstant. Wenn wir uns demnach die Oberflächen der sich reibenden Körper von lauter gegeneinander geneigten elementaren Flächen vorstellen, dann müssen wir annehmen, daß bis zu einer gewissen „mittleren kritischen Ge-

1) W. Gaede: „Die äußere Reibung der Gase", Ann. d. Phys. **41**, 312, 330, 1913.

2) N. Petroff: „Neue Theorie der Reibung" (deutsch von Wurzel), Hamburg-Leipzig 1887, S. 102.

1) Vgl. Versuche von F. Charron: „Rôle lubrifiant de l'air dans le frottement des solides. Frottement dans le vide". C. R. **150**, 906—908, 1910 und „Modifications apportées par l'air dans le frottement de glissement entre corps solides". C. R. **151**, 1047—1049, 1910.

schwindigkeit" der mittlere Abstand h_m der sich „reibenden" Flächen eine Funktion von U ist und weil die „mittlere" Neigung der Flächen infolge der unvollkommen elastischen Deformationen der Körper ein Einsaugen der Luft (infolge Luftreibung) bewirkt, daß einer größeren relativen Geschwindigkeit eine größere Dicke der Luftschicht entspricht; dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß eine Vergrößerung von U mit der Verminderung des Druckes auf die Flächeneinheit der äußeren Kräfte gleichwertig ist. Oberhalb der kritischen Geschwindigkeit muß h_m unabhängig von U sein. Daß diese Abhängigkeit zwischen h_m und U unter anderem auch durch die geometrische Gestalt der sich reibenden Oberflächen bedingt ist, ist ohne weiteres klar, wenn man beachtet, daß die entlastende (tragende) Komponente des Luftdruckes bei der relativen Bewegung notwendig von der Form der sogenannten Berührungsfläche abhängt.

Nehmen wir in erster Annäherung an, daß h_m linear mit U wächst, dann erhalten wir folgende Formel:

$$h_m = \varkappa U \frac{F}{P}. \qquad (2)$$

Hierin bezeichnet P die Belastung des gleitenden Körpers (senkrecht zur relativen Geschwindigkeit) und $\varkappa$ ist ein Koeffizient, der vom inneren und äußeren Reibungskoeffizienten der Luftschicht im gegebenen Zustande abhängig ist und die Dimension des inneren Reibungskoeffizienten hat.

Bei den üblichen Drucken der Atmosphäre ist das Verhältnis $\gamma = \frac{\eta}{\varkappa}$, genannt auch Gleitungskoeffizient, so klein, daß es sogar gegenüber h_m vernachlässigt werden kann; physikalisch bedeutet das ein dauerndes Haften der Gasschicht an der Körperoberfläche während des Gleitens. Die Formel (1) ergibt demnach die Größe der inneren Reibungskraft

$$R = \eta \frac{FU}{h_m}. \qquad (1\,a)$$

Setzen wir für h_m den Wert aus (2) ein, dann ist:

$$R = \mu P \qquad (3)$$

wo $\mu = \frac{\eta}{\varkappa}$ ein Zahlenkoeffizient ist. Wir erhalten demnach das Reibungsgesetz von Coulomb; μ wird gewöhnlich Reibungskoeffizient genannt.

Bei Geschwindigkeiten, die sehr häufig bei den technischen Anwendungen vorkommen, stimmt bekanntlich die Formel (3) ziemlich gut mit der Erfahrung überein. Bei größeren Geschwindigkeiten, wie sie etwa beim Eisenbahnbetriebe vorkommen, haben sehr zahlreiche Versuche ein Abnehmen der Reibungskraft mit wachsender Geschwindigkeit erwiesen. Nehmen wir nun im folgenden an, daß bei großen Geschwindigkeiten (jedoch nur bis zur kritischen Geschwindigkeit) h_m schneller als U wächst, und zwar wegen der stark anwachsenden Saugwirkung in der die Körper trennenden Luftschicht, und zwar:

$$h_m = \varkappa U e^{\alpha U} \frac{F}{P}, \qquad (4)$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen und α ein Zahlenkoeffizient sind, und setzen diesen Wert in die Formel (1 a) ein, dann erhalten wir:

$$R = \mu e^{-\alpha U} P, \qquad (5)$$

eine Formel, die von J. N. Franke[1]) auf Grund zahlreicher Versuche verschiedener Forscher aufgestellt worden ist.

Bei Geschwindigkeiten, welche die „kritische" überschreiten, muß, wie erwähnt, h_m konstant bleiben. Demnach soll laut (1 a) die Reibungskraft mit der Geschwindigkeit wachsen. In der Tat haben Versuche von J. Perry[2]) ein Anwachsen der Reibung bei Steigerung der Geschwindigkeit über die „kritische" erwiesen.

Bei hohem Flächendruck kann die Kontinuität der Gasschicht stellenweise zerstört werden, wodurch Adhäsionskräfte geweckt werden, welche die Reibung wesentlich erhöhen; außerdem verursachen starke spezifische Flächenpressungen merkliche Deformationen der Körper, wodurch die Reibungsarbeit wesentlich erhöht wird.

Wir nehmen im folgenden an, daß die Oberfläche eines Körpers so gereinigt wurde, daß die „permanente" Gashaut entfernt worden ist und daß dieser Körper auf ebenso gereinigter schiefer Ebene hinabgleitet; den Versuch wollen wir uns in einem evakuierbaren Raum von sehr kleinem Gasdruck ausgeführt denken. Unter diesen Umständen wird der Koeffizient der äußeren Reibung λ sehr klein, also der Gleitungskoeffizient γ sehr groß. Vernachlässigen wir h_m gegenüber $(\gamma_1 + \gamma_2)$ in der Formel (1), dann erhalten wir die äußere Reibungskraft:

$$R = (\lambda_1 + \lambda_2) F U. \qquad (6)$$

Daß Gase bei geringen Drucken an den Ober-

1) „Über die Abhängigkeit der gleitenden Reibung von der Geschwindigkeit". Civilingenieur **28**, 206 ff., 1882.

2) „Angewandte Mechanik" (deutsch von R. Schick) 1908, S. 74.

flächen der Körper gleiten, ist eine experimentell bewiesene Tatsache. Es sollte demnach schon bei sehr kleinem Neigungswinkel φ der schiefen Ebene der Körper hinabgleiten. Vergrößern wir allmählich den Neigungswinkel, so wird U wachsen, gleichzeitig aber wächst laut (6) die äußere Reibungskraft; dadurch entsteht eine relative Geschwindigkeit zwischen den äußersten und den übrigen Schichten der die Körper trennenden verdünnten Luftschicht und demnach wird auch die innere Gasreibung geweckt. Hat die äußere Reibungskraft die Größe der inneren Reibung erreicht, so hört das Gleiten an den Körperoberflächen auf und es bleibt nur das Gleiten der Gasschichten aneinander übrig; die Formel (3) tritt wieder in Kraft.

Experimentelle Untersuchungen von Ch. Jakob[1]) bestätigen obige Ausführungen. Als Material wurde hauptsächlich Glas benutzt. Die Bewegung des Glasläufers auf der geneigten Glastafel war eine gleichförmige; sie nahm mit wachsendem Neigungswinkel erst langsam, dann immer rascher zu und schien bei einem gewissen Grenzwert von φ sehr groß zu werden. Der kleinste Winkel, bei dem noch eine Bewegung bemerkt werden konnte, betrug 1,5°! Betrachten wir $\operatorname{tg}\varphi$ oder bei Kleinheit der Winkel auch φ als ein Maß der Reibung, so erhalten wir ein stetiges Anwachsen der Reibungskraft bis zum Coulombschen Werte.

Der beobachteten Abhängigkeit zwischen φ und U kann sehr passend durch eine exponentielle Funktion:

$$U = e^{\Phi} \tag{7}$$

entsprochen werden, worin Φ ein nach steigenden Potenzen des Neigungswinkels φ geordnetes Polynom darstellt; e ist die Basis der natürlichen Logarithmen. Die einfache Formel:

$$U = e^{\alpha\varphi+\beta} \tag{7'}$$

gibt schon befriedigende Resultate. Die Werte der Koeffizienten α, β erhalten wir leicht, wenn wir die beobachtete Abhängigkeit zwischen φ und $\ln U$ zeichnerisch auftragen und das Diagramm durch eine Gerade rektifizieren.

Bei den Versuchen zeigte sich, daß künstliche Fettschichten, die durch Verdunstenlassen von Alkohol, in dem ein wenig Öl gelöst war, erzeugt wurden, wieder die Coulombsche Größe der Reibungskraft hervorbrachten. Die Verfasserin meint deshalb, diese Erscheinung solle beweisen, „daß die bei reinen Platten beobachteten Gleiterscheinungen nicht, wie anfangs vermutet wurde, von unsichtbaren Schmiermittelschichten herrühren"[1]). Wir meinen dagegen, daß wegen des Haftens des Öles an den reibenden Flächen die Gleitung der Gase an denselben unmöglich wurde und dadurch die innere Reibung in der Gasschicht zur Geltung kam, was die Coulombsche Form der Reibungsgesetze ergab.

Sehr bezeichnend waren auch die Versuche bei allmählich wachsender Temperatur. Es ergab sich, daß bei wachsender Temperatur der „Reibungswinkel" zuerst stark abnahm, dann von etwa 150° bis 190° ungefähr konstant blieb, um dann sehr rasch und sehr hoch zu steigen. Das Minimum des Reibungswinkels betrug manchmal nur $\frac{1}{3}$ seines Wertes bei Zimmertemperatur. Der Vorgang zwischen Zimmertemperatur und derjenigen des Minimums war ein durchaus reversibler und vom Beginn des Steigens der Reibung wurde er irreversibel. Bemerkenswert ist, daß der kleinste Winkel für eine Spiegelglasplatte 1,4° betrug, während bei 432° seine Größe bis 33° gestiegen ist. — Der Vorgang läßt sich folgendermaßen begründen: Die an der Glasoberfläche zurückgebliebenen Reste der verdichteten „Gas- und Wasserhaut" verflüchtigen sich beim Erhitzen und verschwinden erst bei etwa 500°. Hierdurch wird die Gleitung der Luft an den Glasoberflächen begünstigt und die Reibung vermindert. Von einer Temperatur von etwa 150° an tritt, wie die Versuche zeigten, eine Änderung der Oberfläche, nämlich die Ausscheidung einer abreibbaren Schicht ins Spiel, wodurch die Gleitung der Luft vermindert wird und weil auch gleichzeitig die Temperaturerhöhung ein Anwachsen des inneren Reibungskoeffizienten η bedingt, wächst die Reibungskraft ziemlich hoch. Reibt man die derart veränderte Oberfläche mit reinem Mull ab, so erhält man wieder die niedrigen Werte der Reibungskraft.

Die Versuche von Charron und Jakob beweisen unleugbar, daß die Hauptrolle bei der Erzeugung der gleitenden Reibung der zwischen den reibenden Oberflächen befindlichen Atmosphäre zufällt. Dieselbe besteht aus einer an den Oberflächen der festen Körper haftenden adsorbierten Gas- und Dampfhaut, die je nach dem Druck und Temperatur Gase und Dämpfe absorbiert oder ausscheidet und aus einer dünnen Luftschicht. Daß die adsorbierte Gasmasse von der Beschaffenheit und Struktur des Materials an der Körperoberfläche abhängig sein muß, ist ohne weiteres klar, weshalb der Einwand entfällt, daß bei

1) „Über gleitende Reibung" (Doktor-Dissertation), Leipzig 1911.

1) l. c., S. 58.

dieser „Schmiermittelreibung" das Material der gleitenden Körper gleichgültig sein sollte. Es muß nochmals ausdrücklich betont werden, daß die Dicke der gesamten „Schmierschicht" eine mit der Unebenheit der gleitenden Fläche vergleichbare Größe ist. Die Verschiedenheit der Flächendeformationen je nach der Art der Druckverteilung und Gestalt der Körper, die Abhängigkeit der Dicke und physikalischen Eigenschaften der schmierenden Luftschicht von Druck, Temperatur, Feuchtigkeitsgrad usw. erschweren sehr identische Zustände zu erzwingen; eine Versuchsreihe kann demnach nur Mittelwerte der Reibungskoeffizienten ergeben.

Es ist wohl kein Zufall, daß die Abhängigkeitskurve zwischen dem Reibungskoeffizienten und Geschwindigkeit bei der Schmiermittelreibung in den Gleitlagern denselben Verlauf hat wie bei der „trockenen" Reibung, also zuerst eine Abnahme des Reibungskoeffizienten bei wachsender Geschwindigkeit bis zu einem Minimum und dann eine Zunahme[1]; und wenn die „Übergangsgeschwindigkeit" bei der Ölreibung ziemlich klein ist, dagegen bei der Luftreibung verhältnismäßig hoch liegt, so ist der Grund hierfür in der Kleinheit der Viskositätskonstante der Gase gegenüber den entsprechenden Konstanten der zähen Flüssigkeiten zu suchen[2]).

1) R. Stribeck: „Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager", Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **46**, 1345, 1902.

2) Vgl. A. Sommerfeld: „Zur hydrodynamischen Theorie der Schmiermittelreibung", Zeitschr. f. Math. u. Phys. **50**, 154, 1904.

Lemberg, Techn. Hochsch., Juli 1920.

(Eingegangen 8. November 1920.)

Die Theorie der Volumdilatation bei konzentrierten Lösungen.

Von Alfred Schulze.

Auf Grund des physikalischen Verhaltens der konzentrierten Lösungen ist man zu der Ansicht gekommen, daß bei zwei Flüssigkeiten, die beide nur aus Monomolekülen bestehen, und deren Moleküle bei der Mischung in keiner Weise aufeinander reagieren, das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der Komponenten ist. Sobald aber die Moleküle sich gegenseitig beeinflussen und eine chemische Verbindung eingehen, so tritt infolge der Verringerung der Molekülzahl eine Volumkontraktion ein. Ist nun eine Flüssigkeit ideal, die andere dagegen komplex, enthält sie also beispielsweise Bimoleküle, so wird bei der Mischung dieser beiden Flüssigkeiten eine Volumdilatation zu beobachten sein, da infolge der Verdünnung ein Teil der Bimoleküle in Monomoleküle gespalten wird.

Alle Fälle sind bei dem zahlreichen Beobachtungsmaterial verschiedentlich beobachtet worden[1]). Bei der Verbindungsbildung ist der Fall der Volumkontraktion auch exakt theoretisch durchgeführt worden und in guter Übereinstimmung mit dem Experiment befunden worden. Bei der Volumdilatation infolge von Assoziation ist die theoretische Ableitung noch nicht erbracht worden. Hier liegt die Sache viel schwieriger, da bei der assoziierten Komponente jedesmal zwei neue Unbekannte, nämlich die betreffende physikalische Eigenschaft der Monomoleküle und die der Bimoleküle, hinzukommen, die doch beide von der gemessenen verschieden sind, da ja die reine assoziierte Flüssigkeit als ein Gemisch von Monomolen und Bimolen aufgefaßt werden kann.

Um nun einen Ausdruck für die Volumdilatation von konzentrierten Lösungen abzuleiten, der lediglich abhängig ist von dem Volumen der reinen Komponenten und der Anzahl der Moleküle in der Mischung, die mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ermittelt werden können, seien zunächst die benutzten Bezeichnungen eingeführt.

Gegeben seien zwei Flüssigkeiten A und B. A enthalte nur Monomoleküle, B sei assoziiert, habe also außer Monomolekülen noch Bimoleküle. M_a und M_b seien die Molekulargewichte, d_a und d_b die Dichten der beiden Flüssigkeiten. Werden beide Komponenten miteinander vermischt, so enthalte ein Grammol Mischung q_a Mole der Flüssigkeit A und q_b Mole der Flüssigkeit B, so daß also:

$$q_a + q_b = 1$$

sein muß. Infolge des Mischungsvorganges sind jetzt in jedem Grammol Mischung drei Molekülarten vorhanden; erstens eine Anzahl Monomole der Flüssigkeit A (sie sei mit ξ bezeichnet), dann eine Anzahl Monomole von B (sie sei x_1) und drittens eine Anzahl Bimole von B (sie sei x_2). Dann ist wiederum:

$$\xi + x_1 + x_2 = 1.$$

q_a und q_b heißen die „analytischen Molenbrüche"; ξ, x_1, x_2 die „wahren Molenbrüche".

Je mehr in jeder Mischung von der assoziierten Flüssigkeit vorhanden ist, desto größer

1) Siehe u. a. W. Deutschmann, Berl. Dissertation 1911 und F. Dolezalek und A. Schulze, Zeitschr. f. phys. Chemie **83**, 45, 1913.

ist auch x_2. Für die reine assoziierte Flüssigkeit wird x_2 am größten sein; hierfür sei die Anzahl der Monomole und Bimole x_1' und x_2', so daß auch hier wieder:

$$x_1' + x_2' = 1$$

ist. Da nun ein Bimolekül aus zwei Monomolekülen besteht, so enthält die reine Flüssigkeit $B\,(x_1' + 2x_2')$ analytische Grammole. Wenn $(x_1' + 2x_2')$ analytische Grammole x_2'-Grammole bimolekularer Flüssigkeit enthalten, so kommen auf ein analytisches Grammol $\frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$ Grammole bimolekularer Flüssigkeit. Nun enthält ein wahres Grammol Mischung $(x_1' + 2x_2')$ analytische Grammole der assoziierten Flüssigkeit, mithin kommen auf $(x_1' + 2x_2')$ analytische Grammole der assoziierten Flüssigkeit: $(x_1' + 2x_2') \cdot \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$, Gramm Bimole. Mit anderen Worten: zur Herstellung von einem wahren Grammol Mischung sind vor dem Mischen in der assoziierten Flüssigkeit: $(x_1 + 2x_2) \cdot \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'}$ Bimole vorhanden. Nach der Mischung sind nur noch x_2-Grammole bimolekularer Flüssigkeit vorhanden. Demnach beträgt die Abnahme der Zahl der Bimole infolge der Mischung:

$$\Delta b = (x_1 + 2x_2) \cdot \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'} - x_2.$$

Ist das Molvolumen der Monomole der assoziierten Flüssigkeit V_1, das der Bimole V_2, so beträgt die Dilatation bei der Spaltung von einem Bimol in zwei Monomole: $2V_1 - V_2$; bei des Spaltung von Δb-Bimolen beträgt sie:

$$(2V_1 - V_2) \cdot \Delta b \text{ ccm.}$$

Diese Volumenänderung bezieht sich auf die Herstellung von einem wahren Grammol Mischung; sie muß jetzt auf ein analytisches Grammol Mischung umgerechnet werden. In einem wahren Grammol Mischung sind enthalten:

ξ Grammole nicht assoziierter Flüssigkeit,
x_1 Gramm Monomole der assoziierten Flüssigkeit,
$2x_2$ „ Bimole „ „ „ „ ;

im ganzen sind also in einem wahren Grammol Mischung:

$$\xi + x_1 + 2x_2 = 1 + x_2$$

analytische Grammole von den beiden Flüssigkeiten A und B enthalten. Mithin beträgt die Dilatation pro analytisches Grammol:

$$\Delta V = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot \left[(x_1 + 2x_2) \frac{x_2'}{x_1' + 2x_2'} - x_2 \right]}{1 + x_2}$$

oder

$$\Delta V = \frac{2V_1 - V_2}{1 + x_2} \cdot \left[\frac{x_2'}{1 + x_2'} \cdot (x_1 + 2x_2) - x_2 \right] \quad (1)$$

In dieser Gleichung kann die Molekularkonstitution als bekannt angenommen werden, da sie bei den binären Systemen im allgemeinen aus den Dampfspannungsmessungen ermittelt wird. Unbekannt sind die Molvolumina V_1 und V_2, die durch das bekannte Molvolumen V_δ ausgedrückt werden müssen. Das Volumen der reinen assoziierten Flüssigkeit, die ja x_1' und x_2' Gramm Monomole und Bimole enthält, ist gegeben durch

$$V_1 x_1' + V_2 x_2'.$$

In diesem Volumen sind $(x_1' + 2x_2')$ analytische Grammole der assoziierten Flüssigkeit enthalten. Demnach ist das Volumen von einem analytischen Grammol assoziierter Flüssigkeit:

$$V_\delta = \frac{V_1 x_1' + V_2 x_2'}{x_1' + 2x_2'}.$$

Daraus folgt:

$$V_2 = \frac{V_\delta (1 + x_2')}{x_2'} - V_1 \cdot \frac{x_1'}{x_2'}, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Auf diese Weise haben wir zwei Gleichungen (1) und (2) erhalten, aus denen für ein bekanntes ΔV die Molvolumina V_1 und V_2 berechnet werden. Sind V_1 und V_2 einmal bekannt, so lassen sich dann über das ganze Konzentrationsgebiet die Volumdilatationen berechnen.

Beispiel:

Das Gemisch Äthyläther—Aceton.

Die Gleichungen (1) und (2) seien nun auf ein binäres System aufgewandt. Als solches eignet sich das Gemisch Äthyläther—Aceton recht gut, da hierbei die Dilatationen ziemlich groß sind. Aus Dampfdruckmessungen[1]) hat sich ergeben, daß Aceton assoziiert ist, und zwar enthält das Aceton bei 20° C 29 Proz. Bimolekeln[2]).

Die Dichtemessungen sind in derselben Weise wie früher[2]) ausgeführt. Die Temperatur ist 20°. Die Molekularkonstitution, die aus den Dampfspannungsmessungen errechnet ist, ist für 20° in der folgenden Tabelle I angegeben. q_δ ist der analytische Molbruch Aceton; ξ der wahre Molbruch Äthyläther, x_1 und x_2 die wahren Molbrüche an Monomolen und Bimolen des Acetons.

1) A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie 97, 388, 1921.
2) l. c. S. 1.
3) Äthyläther und Aceton, die von der Firma Kahlbaum bezogen sind, sind vor den Messungen sorgfältig gereinigt.

Tabelle I.

q_b	ξ	x_1	x_2
0	1,0000	0	0
0,2	0,8131	0,1706	$0{,}0163_3$
0,4	0,6328	0,3125	$0{,}0546_9$
0,5	0,5403	0,3792	$0{,}0805_3$
0,6	0,4444	0,4445	0,1111
0,8	0,2380	0,5721	0,1899
1,0	0	0,7143	0,2857

Die Molekulargewichte von Äthyläther und Aceton sind:

$$M_a = 74{,}08$$
$$M_b = 58{,}05.$$

In der Tabelle II sind die Meßergebnisse zusammengestellt. In Spalte 2 und 3 befinden sich die beobachteten Dichten und Volumdilatationen und in Spalte 4 und 5 die mittels Gleichung (1) und (2) errechneten. Man sieht hier die außerordentlich zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung (vgl. auch die nebenstehende Figur).

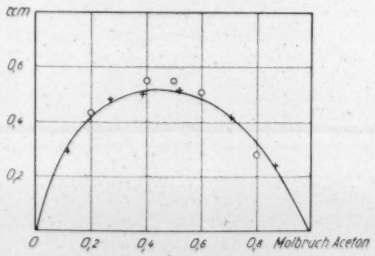


Tabelle II.

q_b	beobachtet		berechnet	
	Dichte $\frac{20^0}{4^0}$	ΔV	Dichte	ΔV
0,0	0,7106	—	(0,7106)	—
0,2	0,7191	$0{,}42_1$	0,7190	$0{,}42_7$
0,4	0,7312	$0{,}51_7$	0,7309	$0{,}55_6$
0,5	0,7383	$0{,}51_4$	0,7380	$0{,}55_1$
0,6	0,7461	$0{,}48_2$	0,7459	$0{,}50_1$
0,8	0,7645	$0{,}32_4$	0,7650	$0{,}27_3$
1,0	0,7877	—	(0,7877)	—

Berechnet man aus dem ganzen Konzentrationsgebiet die Molvolumina der Monomole und der Bimole des Acetons, so erhält man außerordentlich konstante Werte. Es ergibt sich als Mittelwert für:

$$V_1 = 77{,}03_4$$

und

$$V_2 = 129{,}03_9.$$

Daraus folgt für die Dichten der Monomole und der Bimole des Acetons:

$$d_1 = 0{,}7536$$
$$d_2 = 0{,}8997.$$

Das Molvolumen des Acetons selbst ist:

$$V_b = 73{,}69_5.$$

Zugleich liefert die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte einen Beweis dafür, daß die aus den Dampfspannungsmessungen über das ganze Konzentrationgebiet errechnete Molekularkonstitution mit den anderen physikalischen Eigenschaften völlig im Einklang steht.

Charlottenburg, Institut f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 24. Januar 1921.)

Bemerkung zur Rotationsbewegung im Gravitationsfeld der Sterne. II.

Von A. Kopff.

Die in dieser Zeitschrift **22**, 24, 1921 gegebene Herleitung der im rotierenden Koordinatensystem auftretenden Zentrifugal- und Corioliskräfte beruht auf der ersten Näherung der Bewegungsgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie. Wir können zu demselben Resultat auch auf folgendem strengeren Weg gelangen.

Wir gehen von den Lösungen aus, die W. de Sitter[1]) für die erweiterten Einsteinschen Gravitationsgleichungen unter Annahme des geschlossenen elliptischen Raumes gegeben hat:

$$g_{ik} = -\frac{\delta_{ik}}{1+\varepsilon r^2} + \frac{\varepsilon x_i x_k}{(1+\varepsilon r^2)^2} \quad (i,k = 1,2,3); \qquad g_{i4} = 0 \qquad g_{44} = 1. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet $\varepsilon = \frac{1}{R^2}$, und R den konstanten Krümmungsradius des elliptischen Raumes.

Transformiert man wie früher diese Gravitationspotentiale auf das relativ zur Gesamtheit der im Durchschnitt ruhenden Materie mit der Winkelgeschwindigkeit ω' gleichförmig rotierende, gestrichene Koordinatensystem, so gehen sie, wenn $x_4 = ct$ gesetzt wird, über in:

1) W. de Sitter, On Einstein's theory of gravitation, and its astronomical consequences. 3. paper. Monthly Notices of the Royal Astron. Society. Vol. 78, Nr. 1.

$$g'_{ik} = -\frac{\delta_{ik}}{1+\varepsilon r'^2} + \frac{\varepsilon x'_i x'_k}{(1+\varepsilon r'^2)^2} \quad (i,k = 1,2,3)$$
$$g'_{14} = \frac{+x'_2\omega'}{1+\varepsilon r'^2}; \quad g'_{24} = \frac{-x'_1\omega'}{1+\varepsilon r'^2}; \quad (2)$$
$$g'_{34} = 0; \quad g'_{44} = 1 - \frac{\omega'^2(x_1'^2 + x_2'^2)}{1+\varepsilon r'^2}.$$

Beschränkt man sich auf die Umgebung des Nullpunktes, so kann man wegen der Kleinheit von ε diese g'_{ik} durch die folgenden ersetzen:

$$\begin{matrix} -1 & 0 & 0 & +x'_2\omega' \\ 0 & -1 & 0 & -x'_1\omega' \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ +x'_2\omega' & -x'_1\omega' & 0 & [+1-\omega'^2(x_1'^2+x_2'^2)] \end{matrix} \quad (3)$$

Zu denselben Werten wäre man auch gelangt, wenn man die früher benutzten Lösungen für den sphärischen Raum wieder zugrunde gelegt hätte.

Die soeben gefundenen Werte der Gravitationspotentiale setzen wir nun in die Bewegungsgleichungen in der Form:

$$\frac{d^2x'_i}{ds^2} + \Gamma^i_{rs}\frac{dx'_r}{ds}\frac{dx'_s}{ds} = 0 \quad (4)$$

ein. Die Determinante der g'_{ik} ist:

$$g' = -1, \quad (5)$$

und die kontravarianten Gravitationspotentiale werden:

$$\begin{matrix} -(1-x_2'^2\omega'^2) & -x_1'x_2'\omega'^2 & 0 & +x_2'\omega' \\ -x_1'x_2'\omega'^2 & -(1-x_1'^2\omega'^2) & 0 & -x_1'\omega' \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ +x_2'\omega' & -x_1'\omega' & 0 & +1. \end{matrix} \quad (6)$$

Hieraus erhält man für die Feldkomponenten Γ^i_{rs} die Werte:

$$\Gamma^2_{41} = +\omega'; \qquad \Gamma^1_{42} = -\omega'$$
$$\Gamma^1_{44} = -x_1'\omega'^2; \qquad \Gamma^2_{44} = -x_2'\omega'^2. \quad (7)$$

Alle übrigen Γ^i_{rs} sind Null.

Die Bewegungsgleichungen (4) gehen demnach über in:

$$\frac{d^2x_1'}{ds^2} - 2\omega'\frac{dx_2'}{ds}\frac{dx_4'}{ds} - x_1'\omega'^2\left(\frac{dx_4'}{ds}\right)^2 = 0$$
$$\frac{d^2x_2'}{ds^2} + 2\omega'\frac{dx_1'}{ds}\frac{dx_4'}{ds} - x_2'\omega'^2\left(\frac{dx_4'}{ds}\right)^2 = 0 \quad (8)$$
$$\frac{d^2x_3'}{ds^2} = 0; \qquad \frac{d^2x_4'}{ds^2} = 0.$$

Setzen wir zufolge der letzten Gleichung $x_4' = s$, so gelangen wir wieder zu den gewöhnlichen Gleichungen für die Zentrifugal- und Corioliskräfte.

Wir hätten dasselbe Ergebnis natürlich auf folgendem kürzeren Weg erhalten können. In der unmittelbaren Umgebung des Nullpunktes gehen im System der ruhenden Materie die in (1) gegebenen Werte g_{ik} in diejenigen der speziellen Relativitätstheorie über. Ein Massenpunkt, dem wir eine Anfangsgeschwindigkeit erteilen, bewegt sich zufolge der Bewegungsgleichungen (4) für das ungestrichene System geradlinig und gleichförmig. Transformieren wir die Bewegung ebenso wie in der klassischen Mechanik auf ein rotierendes System, so werden wir zu den Zentrifugal- und Corioliskräften geführt.

Die erste Art der Darstellung hat jedoch den Vorteil, daß man ohne weiteres erkennt, wie die Zentrifugal- und Corioliskräfte durch das Gravitationsfeld der ruhenden Materie, den Gravitationsäther, bedingt sind; sie müssen also den Gravitationskräften zugeordnet werden. Ebenso ergibt sich unmittelbar, daß infolge der allgemeinen Invarianz der Gravitations- und Bewegungsgleichungen dieselben Kräfte auch auftreten, wenn das zuerst rotierende System ruht, und die äußeren Massen dagegen rotieren.

Heidelberg-Königstuhl, Januar 1921.

(Eingegangen 12. Januar 1921.)

Über den Transport von Vektorgrößen mit Anwendung auf Wirbelbewegung in reibenden Flüssigkeiten.

Von George Jaffé.

Manche Sätze über Zustandsänderungen in kontinuierlich verbreiteten Medien gewinnen eine besonders anschauliche Form, wenn man den Begriff des „Stromes“ von skalaren Größen auf Vektoren überträgt. Der „Strom einer Vektorgröße“, zu dem man so gelangt, ist als Tensor (zweiter Stufe), und zwar im allgemeinen unsymmetrischer Tensor, anzusprechen.

Wir denken uns ein kontinuierlich verbreitetes Medium M gegeben, das skalarer und vektorieller Zustandsänderungen fähig sei. Es bedeute σ eine im Raum feste, geschlossene Fläche, die im Inneren von M verläuft, aber auch ganz oder teilweise mit der Begrenzung von M zusammenfallen kann; τ sei der von σ begrenzte Teil von M, n die äußere Normale des Oberflächenelementes $d\sigma$, also

$$d\sigma_\nu = d\sigma\cos(nx_\nu) \ldots\ldots (\nu = 1, 2, 3)$$

die Projektionen von $d\sigma$ auf die Koordinatenebenen.

Besteht nun für eine skalare Zustandsgröße s ein Zusammenhang von der Form

$$\frac{\partial}{\partial t}\int s\,d\tau = -\int \Sigma_\nu c_\nu\,d\sigma_\nu, \qquad (I)$$

so nennt man den Vektor mit den Komponenten c_ν die Stromdichte des Skalars s.

Ganz entsprechend wird man beim Bestehen von drei Gleichungen der folgenden Form für den Vektor w

$$\frac{\partial}{\partial t}\int w_\mu\,d\tau = -\int \Sigma_\nu c_{\mu\nu}\,d\sigma_\nu \quad (\mu,\nu = 1,2,3), \qquad (II)$$

den Tensor $c_{\mu\nu}$ als Stromdichte des Vektors w_μ bezeichnen. Der Strom des Vektors w durch das Flächenelement $d\sigma$ pro Zeiteinheit in Richtung von n ist also dann gegeben durch den Vektor j:

$$j_\mu = \Sigma_\nu c_{\mu\nu}\cos(n\,x_\nu)\,d\sigma. \qquad (IIa)$$

Im folgenden beschränken wir die Betrachtung auf den Fall, daß M eine inkompressible Flüssigkeit ist, wobei aber s und w noch beliebige Bedeutung haben mögen. Verstehen wir unter dem Vektor mit den Komponenten v_μ die Geschwindigkeit als Funktion des Orts, so soll also die Gleichung

$$\Sigma_\nu \frac{\partial v_\nu}{\partial x_\nu} = 0 \qquad (1)$$

zu allen Zeiten erfüllt sein. Genügt unter diesen Umständen der Skalar s der Differentialgleichung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\Sigma_\nu v_\nu \frac{\partial s}{\partial x_\nu}, \qquad (2)$$

so sagen wir, s werde durch Konvektion befördert. Denn, integriert man (2) über τ und verwandelt die rechte Seite in ein Oberflächenintegral, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t}\int s\,d\tau = -\int \Sigma_\nu s v_\nu\,d\sigma_\nu; \qquad (3)$$

der Strom (s. I)

$$c_\nu = s v_\nu \qquad (4)$$

ist also ein Konvektionsstrom.

Dementsprechend wollen wir sagen, der Vektor w werde durch Konvektion befördert, wenn seine Komponenten den Gleichungen

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} = -\Sigma_\nu v_\nu \frac{\partial w_\mu}{\partial x_\nu} \qquad (5)$$

genügen. Durch die gleiche Rechnung findet man dann als Konvektionsstrom des Vektors w den speziellen Tensor (die „Dyade"):

$$c_{\mu\nu} = w_\mu v_\nu. \qquad (6)$$

Ist der Vektor w selber quellenfrei, genügt er also der Gleichung

$$\Sigma_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial x_\nu} = 0, \qquad (7)$$

so ist noch eine zweite Art von Konvektionsstrom möglich. Genügen die w_μ nämlich dann Differentialgleichungen von der Form

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} = \Sigma_\nu w_\nu \frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu}, \qquad (8)$$

so findet man den Konvektionstensor zweiter Art

$$c'_{\mu\nu} = -v_\mu w_\nu. \qquad (9)$$

Außer der Konvektion betrachten wir den „Transport durch Diffusion". Von einem solchen sprechen wir bei einem Skalar s, wenn eine Differentialgleichung von der Form

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k\,\Sigma_\nu \frac{\partial^2 s}{\partial x_\nu^2} \qquad (10)$$

besteht. Integriert man wieder über den Bereich τ und verwandelt die rechte Seite in ein Oberflächenintegral, so ergibt der Vergleich mit I folgenden Ausdruck für den Diffusionsstromvektor

$$d_\nu = -k\frac{\partial s}{\partial x_\nu}. \qquad (11)$$

Analog folgt aus dem Bestehen der Gleichungen

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} = k\,\Sigma_\nu \frac{\partial^2 w_\mu}{\partial x_\nu^2} \qquad (12)$$

als Diffusionsstromtensor

$$d_{\mu\nu} = -k\frac{\partial w_\mu}{\partial x_\nu}. \qquad (13)$$

Es möge nochmals betont werden, daß in allen vorstehenden Rechnungen die Integrationen über einen im Raum festen Bereich zu erstrecken sind.

Als erste Anwendung betrachten wir den Impulssatz für inkompressible, reibende Flüssigkeiten unter der Wirkung von Kräften, die ein Potential V haben. Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\left.\begin{aligned}\varrho\frac{\partial v_\mu}{\partial t} = -\varrho\left(\Sigma_\nu v_\nu\frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial V}{\partial x_\mu}\right) - \frac{\partial p}{\partial x_\mu} + \\ + k\,\Sigma_\nu \frac{\partial^2 v_\mu}{\partial x_\nu^2}\end{aligned}\right| \qquad (14)$$

(ϱ Dichte, k Reibungskonstante). Integriert man diese Gleichungen wieder über einen im Raum festen Bereich und verwandelt die rechte Seite in ein Oberflächenintegral, so ergibt sich als Ausdruck des Impulssatzes:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int \varrho\,v_\mu\,d\tau = -\int \Sigma_\nu (c_{\mu\nu} + d_{\mu\nu})\,d\sigma_\nu \\ -\int (p + \varrho V)\,d\sigma_\mu\end{aligned}\right| \qquad (15)$$

mit der Bedeutung

$$c_{\mu\nu} = \varrho\,v_\mu v_\nu, \qquad (16a)$$

$$d_{\mu\nu} = -k\frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu}. \qquad (16b)$$

Läßt sich also in der strömenden Flüssigkeit eine im Raum feste Fläche legen, an der p und V konstant sind, so verschwindet das zweite Integral auf der rechten Seite, und die Zunahme des Gesamtimpulses innerhalb jener Fläche pro Zeiteinheit ist dann gleich dem Konvektions- und Diffusionsstrom des Impulses durch die Fläche in Richtung der inneren Normale.

Ein analoger Satz gilt für die Bewegung von Wirbeln in reibenden Flüssigkeiten. Indem man durch kreuzweise Differentiation V und p aus den Gleichungen (14) eliminiert, gelangt man zu dem folgenden Gleichungssystem[1]):

$$\frac{\partial w_\mu}{\partial t} = -\sum_\nu \left(v_\nu \frac{\partial w_\mu}{\partial x_\nu} - w_\nu \frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu} \right) + \frac{k}{\varrho} \sum_\nu \frac{\partial^2 w_\mu}{\partial x_\nu^2}; \tag{17}$$

dabei bedeutet

$$w_\mu = \tfrac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\lambda}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial v_\varkappa}{\partial x_\lambda} \right) \ldots \ldots \begin{matrix} (\varkappa, \lambda, \mu \text{ gerade} \\ \text{Permutation von } 1, 2, 3) \end{matrix} \tag{17a}$$

den Wirbelvektor.

Unter Berücksichtigung von (6), (9) und (13) erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} \int w_\mu \, d\tau = -\int \sum_\nu (c_{\mu\nu} + d_{\mu\nu}) \, d\sigma_\nu; \tag{18}$$

dabei ist gesetzt

$$c_{\mu\nu} = w_\mu v_\nu - v_\mu w_\nu, \tag{19a}$$

$$d_{\mu\nu} = -\frac{k}{\varrho} \frac{\partial w_\mu}{\partial x_\nu}. \tag{19b}$$

Die Änderung des Gesamtwirbels in einem räumlich festen Bereich pro Zeiteinheit ist demnach — wenn die äußeren Kräfte ein Potential haben — gleich dem Wirbelstrom durch die Begrenzung. Dieser Wirbelstrom setzt sich zusammen aus dem Konvektionsstrom (19a) und dem Diffusionsstrom (19b). Der Konvektionsstrom ist in diesem Falle von erster und zweiter Art, und infolgedessen ein schiefsymmetrischer Tensor („äußeres Produkt der Vektoren w und v").

Läßt sich eine feste geschlossene Fläche legen, an welcher dauernd die rechte Seite von Gleichung (18) verschwindet, z. B. eine unendlich große Kugel, wenn v oder w von hinreichender Ordnung im Unendlichen verschwindet, so erhält man den Satz, daß der Gesamtwirbel zeitlich konstant ist:

$$\int w_\mu \, d\tau = \text{const}. \tag{20}$$

Dieser Satz ist für zweidimensionale Strömung reibender Flüssigkeiten schon von Poincaré ausgesprochen worden[2]). Verschwindet v selbst überall an der Begrenzung, so kann der konstante Wert von (20), wie eine partielle Integration lehrt, nur Null sein.

Ist die Flüssigkeit von festen Wänden eingeschlossen, so verschwindet zwar an diesen der Konvektionsstrom, aber im allgemeinen weder der Diffusionsstrom des Impulses (16b), noch derjenige des Wirbels (19b). Es findet also dann Austausch von Impuls und Wirbel mit der Umgebung statt; in diesem Falle sind aber auch die äußeren Kräfte mit zu berücksichtigen, die als tangentielle Flächenkräfte kein Potential haben[1]).

Wir betrachten noch ein einfaches Beispiel für den allgemeinen Satz (20). Man überzeugt sich leicht, daß die Werte

$$\begin{aligned} v_1 &= -\frac{x_2}{2\pi (x_1^2 + x_2^2)} \left(W_1 e^{-\frac{\varrho (x_1^2 + x_2^2)}{4kt}} + W_2 \right) \\ v_2 &= \frac{x_1}{2\pi (x_1^2 + x_2^2)} \left(W_1 e^{-\frac{\varrho (x_1^2 + x_2^2)}{4kt}} + W_2 \right) \\ v_3 &= 0 \end{aligned} \tag{21}$$

und demzufolge

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= 0 \\ w_2 &= 0 \\ w_3 &= -\frac{\varrho W_1}{8\pi kt} e^{-\frac{\varrho (x_1^2 + x_2^2)}{4kt}} \quad ; \quad x_1^2 + x_2^2 > 0 \end{aligned} \right| \tag{22}$$

den Gleichungen (1) und (17) genügen.

Das partikuläre Integral (21), in dem W_1 und W_2 Konstante bedeuten, stellt eine zweidimensionale Strömung parallel der $x_1 x_2$-Ebene dar; die Geschwindigkeit $v = \sqrt{v_1^2 + v_2^2}$ ist nur Funktion des Radiusvektors $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$ und steht überall senkrecht auf diesem. Der Wirbel w_3 hat die Form eines zweidimensionalen „Wärmepols", die Ausdrücke für v_1 und v_2 sind daraus durch Integration gewonnen.

Die durch (21) dargestellte Strömung besteht aus der Superposition eines gewöhnlichen Wirbelfadens von der Intensität W_2 und eines sich verbreiternden zylindrischen Wirbels von der Intensität W_1, beide mit der x_3-Achse als Achse. Die Geschwindigkeit v und der Wirbel w_3 können nur in der x_3-Achse unendlich werden; die Energie der Strömung ist, wie bei einem gewöhnlichen Wirbelfaden, logarithmisch unendlich.

Zwei Sonderfälle sind von Interesse, erstens der Fall $W_1 \neq 0$; $W_2 = 0$, und zweitens der Fall $W_1 + W_2 = 0$. In ersterem Falle herrscht zur Zeit $t = 0$ nur in der x_3-Achse Bewegung, dort natürlich von unendlichem Betrage. Dann beginnt der Wirbel sich zu verbreitern, hinterläßt aber in der x_3-Achse einen gewöhnlichen Wirbelfaden von der Intensität W_1, der als Endzustand

1) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, S. 667. B. G. Teubner, Leipzig 1907.

2) H. Poincaré, Théorie des Tourbillons, S. 196. Georges Carré, Paris 1893.

1) G. Jaffé, diese Zeitschr. **21**, 541, 1920.

($t = \infty$) allein bestehen bleibt. Diese Folgerung aus den Gleichungen (21) widerspricht scheinbar dem Ausdruck (22) für w_3, nach dem man erwarten sollte, daß der Wirbel für $t = \infty$ überall verschwindet. Es ist aber zu berücksichtigen, daß (22) für $r = 0$ ungültig ist, denn bei der Berechnung von (22) aus (21) gemäß (17a) haben sich Glieder fortgehoben, die für $r = 0$ unendlich werden. Der Ausdruck (22) für w_3 stellt nur denjenigen Teil des Gesamtwirbels[1]) dar, der sich verbreitert und schließlich ins Unendliche hinauswandert. Sein Betrag ist unabhängig von der Zeit

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} w_3 r\, dr\, dq = -\frac{W_1}{2}. \qquad (23)$$

Um den Gesamtwirbel zu erhalten, ist hierzu noch derjenige Anteil zu addieren, der in der x_3-Achse auch für $t = \infty$ bestehen bleibt, das heißt also $+\frac{W_1}{2}$. In dem Spezialfalle, der uns jetzt beschäftigt ($W_1 + 0$; $W_2 = 0$), ist also der — nach dem Satze (20) konstante — Betrag des Gesamtwirbels Null; der Anteil $-\frac{W_1}{2}$ davon wandert ins Unendliche, der Betrag $+\frac{W_1}{2}$ verbleibt in der x_3-Achse. In dem allgemeineren Falle (21) ist der konstante Betrag des Gesamtwirbels $\frac{W_2}{2}$; davon kann man sich leicht überzeugen, indem man für $t = 0$ die Zirkulation längs irgendeines endlichen Kreises $r = r_0$ berechnet. Man findet so den Wert W_2, also nach dem Stokesschen Satz und (17a) für den Gesamtwirbel $\frac{W_2}{2}$.

In dem zweiten Sonderfalle, wenn $W_2 = -W_1$ ist, besteht für $t = 0$ diejenige, außerhalb der Achse wirbelfreie, Geschwindigkeitsverteilung, welche einem gewöhnlichen Wirbelfaden von der Intensität $-W_1$ zukommt. Dann beginnt der Wirbel sich zu verbreitern und als Endzustand tritt überall, einschließlich der Achse, Ruhe ein. Obgleich also in diesem Falle der Wirbel schließlich überall unter jeden Betrag sinkt, ist dennoch nach (23) und in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Satze (20) der Gesamtwirbel $-\frac{W_1}{2}$ konstant.

Der Diffusionsstrom des Wirbels ist bei dem Beispiel (21) radial nach außen gerichtet. In der Zeiteinheit wird durch einen Kreiszylinder vom Radius r_0 und der Höhe 1 die Wirbelmenge

$$-\frac{\varrho r_0^2 W_1}{8 k t^2} e^{-\frac{\varrho r_0^2}{4kt}} \qquad (24)$$

befördert. Dieser Wirbelstrom geht zur Zeit

$$t_{max} = \frac{\varrho r_0^2}{8k} \qquad (25)$$

durch ein Maximum und ergibt, von $t = 0$ bis $t = \infty$ integriert, ebenfalls den konstanten Betrag $-\frac{W_1}{2}$.

Leipzig, im Januar 1921.

(Eingegangen 10. Januar 1921.)

[1]) Unter Gesamtwirbel ist der Ausdruck (20) zu verstehen, und jetzt — im zweidimensionalen Falle — ein Zylinder von der Höhe 1 zu nehmen.

Einige Bemerkungen zur Relativitätstheorie.

Von Otto Meißner.

1. Seit etwa 10 Jahren verfolge ich die Diskussionen über das Relativitätsprinzip. Wenn es mir trotzdem nicht gelungen ist, über alle Punkte völlige Klarheit zu erlangen, so dürfte dies mindestens zum Teil auch daran liegen, daß die Theorie selbst im Laufe der Zeit durch ihren Urheber manche schwerwiegende Umänderung und Erweiterung erfahren hat, zum Teil aber auch wohl daran, daß nicht immer die physikalischen und die philosophischen Probleme dieser auf jeden Fall höchst beachtenswerten Theorie genügend auseinander gehalten sind, was zu einer klaren Erfassung der Sachlage aber doch wohl unbedingt erforderlich ist.

2. Um völlige Klarheit zu erzielen, ist es wohl nötig, zunächst genau festzulegen, an welche Stelle der Comte-Ostwaldschen Wissenschaftspyramide das Relativitätsprinzip gehört. Denn, wie mir scheint, beruht ein großer Teil der Streitigkeiten darüber auf verschiedener Auffassung, wo das Relativitätsprinzip einzureihen sei. Wer im Prinzip die Ordnung der Wissenschaften nach der Comte-Ostwaldschen Pyramide für richtig hält, wird zum Beispiel hie in Zweifel sein können, bezüglich der Beantwortung der Frage, ob wir empirisch die Euklidizität des Raumes oder das Gegenteil davon festzustellen vermögen. Denn da die „Mathetik" den Unterbau der energetischen Wissenschaften bildet, müssen ihre Gesetze notwendigerweise auch für jene gelten, und der Physiker kann höchstens feststellen, welche Koordinatensysteme ihm zur Beschreibung der Vorgänge am zweckmäßigsten erscheinen, nicht aber, welche Eigenschaften der Raum als solcher hat. Das hat namentlich Poincaré, allerdings ohne auf die

Wissenschaftspyramide Bezug zu nehmen, wiederholt mit Entschiedenheit betont. Die „Transitivität" (nach Ostwald) bedingt andererseits, daß niemals Gesetze (oder Beobachtungen) in einer höheren Wissenschaft (hier der Physik s. l. c.), solche einer niedrigeren (hier der Mathetik) umstoßen können, solange wenigstens letztere in sich richtig sind: das trifft aber für die Geometrie zweifellos zu.

3. Schon Gauß soll daran gedacht haben, durch Messung von großen Dreiecken auf der Erde oder am Himmel feststellen zu können, ob der Raum euklidisch sei oder nicht. Aber er hat diese Gedanken nicht öffentlich ausgesprochen, „weil er das Geschrei der Böoter scheue", eine für Gauß merkwürdige Äußerung, die wohl eher darauf hindeutet, daß Gauß im stillen doch noch größere Schwierigkeiten bei dem Problem fand, als er sich vielleicht selbst zugestehen mochte, denn er pflegte zwar seine Publikationen äußerst sorgfältig abzurunden, keineswegs aber ihr Verständnis dem Publikum so zu erleichtern, wie dies etwa und vor allem Euler getan hat. Wieder muß ich hier auf Poincaré verweisen. Und wenn, was man wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit annehmen muß, die Sonnenfinsternis vom Mai 1919 eine Bestätigung der Relativitätstheorie gebracht hat, so nimmt doch gerade Einstein selbst eine Krümmung der Lichtstrahlen infolge des starken Schwerefeldes der Sonne an, nicht aber — wenn ich die Sache richtig begriffen habe — eine Krümmung des Raumes.

4. Jedenfalls kann man meines Erachtens nicht gleichzeitig von einer Krümmung des Raums und von einer solchen der Lichtstrahlen sprechen. Sind die Lichtstrahlen im leeren Raume immer als Gerade anzusehen, so könnte man vielleicht von einer Raumkrümmung reden, praktisch aber könnte man sie ebenso wenig feststellen wie ein „bewegter Beobachter" die Lorentzkontraktion, weil jedes Mittel dazu fehlen würde. Ist aber „der Raum euklidisch", was bei mir nichts anderes heißt als: setzt man den euklidischen Raum der Mathematik als Grundlage für seine physikalischen Formeln und Betrachtungen voraus so kann man allerdings feststellen, ob die Lichtstrahlen stets gerade Linien sind oder nicht. Dann aber ist eben der Raum euklidisch, nicht aus irgendwelchen physikalischen Gründen, sondern einfach, weil man aus Zweckmäßigkeits- oder anderen Gründen ein euklidisches Koordinatensystem gewählt hat.

5. Nun will freilich Einstein, wenn ich ihn recht verstanden haben, noch über Minkowski hinausgehen, der in seinem „Weltpostulat" die unauflösliche Union von Raum und Zeit gefordert hat, wobei freilich die Zeit auch so noch eine Sonderstellung einnimmt, indem sie in die Formeln mit i multipliziert eingeht. Nach den neueren Arbeiten der Relativitätstheoriker aber existiert auch diese Raumzeitwelt nicht, sondern nur ein vierdimensionales Feld. Allerdings dürfte auch schon früher die Meinung der meisten Physiker und sogar der Mehrzahl der Philosophen gewesen sein, daß der „leere Raum" eine Abstraktion oder wenigstens ohne physikalische Bedeutung sei, ja das ist geradezu das Fundament der Galilei-Newtownschen Theorie, daß der Raum als solcher für die Physik ohne Bedeutung ist; nichts anderes will die Forderung der „Homogenität" des Raumes besagen. Was die Relativitätstheorie unter dem Begriff „Raum" versteht, ist eben offenbar etwas anderes, als was Newton darunter verstand; dann braucht die Differenz aber auch nicht darauf zu beruhen, daß notwendigerweise einer von beiden Teilen unrecht haben muß. Wortstreitigkeiten, darauf beruhend, daß jede von beiden Parteien dasselbe Wort in verschiedener Bedeutung gebraucht, pflegen stets sehr langwierig und der Natur der Sache nach notwendigerweise ergebnislos zu sein.

6. Wäre der Raum wirklich nichteuklidisch, so käme man zu sehr sonderbaren Folgerungen, die ja zum Teil auch schon von einigen gezogen sind. Vor allem wäre damit die Existenz einer weiteren Raum- (und möglicherweise auch noch einer zweiten Zeit-)Dimension erwiesen, denn die Krümmung eines Gebildes von n-Dimensionen setzt immer das Vorhandensein eines Gebildes von $n+1$-Dimensionen voraus, wie eine leichte Überlegung, z. B. die Betrachtung einer krummen 2 dimensionalen Fläche lehrt, die nur in einem 3 dimensionalen Raume gekrümmt sein kann. Unsere Welt wäre dann also ein Teil eines wenigstens 5 dimensionalen Raumzeitgebildes.

Wäre der Raum „unbegrenzt, aber endlich", wie schon Riemann meinte, so könnte er, wie namentlich Schwarzschild hervorgehoben und als besonderen Vorzug für die Verständlichkeit angesehen hat, nur eine endliche Masse, jetzt würden wir sagen: eine begrenzte Energie, also nach der jetzt in der Physik herrschenden Quantenlehre Plancks nur eine endliche Anzahl Elementarquanten, enthalten. Da die Kombination einer endlichen Anzahl von Elementen ebenfalls endlich ist, so müßte nach einer gewissen, wiewohl nach menschlichem Maß gemessen ungeheuer langen Zeit sich dieselbe Kombination wiederholen, woraus nach dem Kausalgesetze eine „ewige Wiederkehr" alles Geschehens folgen würde. Dieser uralte Gedanke ist von philosophischer Seite bekannt-

lich zuletzt von Nietzsche vertreten worden, der nur bedauerte wegen seines gänzlichen Mangels an mathematischen Fähigkeiten (wegen dessen er sein Abiturium in Schulpforta beinahe nicht bestanden hätte), seine These nicht beweisen zu können.

Diese Betrachtung wäre allerdings hinfällig, wenn auch das Kausalgesetz keine absolute Gültigkeit hätte, sondern wie viele, vielleicht die meisten Naturgesetze, nur ein auf dem Gesetz der großen Zahlen beruhendes Durchschnittsgesetz wäre. Hierüber wissen wir aber vorläufig noch gar nichts.

8. Während Lorentz einen ruhenden Äther annimmt, der bei einer Bewegung der Körper die nach ihm benannte Kontraktion hervorruft, die wir nur deshalb nicht wahrnehmen können, weil die zur Prüfung dienenden Maßstäbe in derselben Weise verkürzt werden, existiert nach der Relativitätstheorie der Äther überhaupt nicht. Dafür aber ist der Raum inhomogen, nichteuklidisch und besitzt bestimmte physikalische, durch die Feldgleichungen definierte Eigenschaften. Auch hier handelt es sich um verschiedene Bewertungen desselben Wortes. Nach meiner, auch von anderen geteilten Auffassung ist die Einsteinsche Lehre eher eine Stütze als ein Beweis gegen die Existenz des Äthers; nur nennen wir das Äther, was Einstein „Raum" nennt und reservieren das Wort Raum für die mathematische Abstraktion. Diese Auffassung deckt sich zwar nicht ganz mit der Kantischen, ist aber wohl mit ihr vereinbar, was von der Einsteinschen nicht gesagt werden kann, obwohl freilich manche Relativitätstheoretiker, besonders Schlick, eine genauere Scheidung zwischen den physikalischen und den psychologischen Begriffen anstreben.

9. Ganz kurz zusammengefaßt kann man vielleicht sagen, der Satz: „es gibt keine absolute Bewegung", ist das Fundament der speziellen, der Satz: „es gibt keine absolute Beschleunigung", das der allgemeinen Relativitätstheorie. Theoretisch wird sich jeder zu diesen Sätzen bekennen; was die Praxis braucht, ist etwas anderes, und auch die geschichtliche Entwicklung spricht nicht dafür, daß das „Relativitätsprinzip" eine „absolute" Wahrheit ist. Wohl hat man ständig andere Koordinatensysteme den kosmischen Betrachtungen zugrunde gelegt, aber dies waren stets einzelne, sich vor allen anderen auszeichnende Systeme, und beim weiteren Fortschritt der Wissenschaft sind sie auf Teilgebieten, eben ihrer Besonderheit wegen, immer in Geltung geblieben, z. B. das geozentrische in der mathematischen Geographie usw. Auch Poincaré betont ausdrücklich, daß die Relativierung des Raumbegriffes keine Ehrenrettung der Verfolger Galileis bedeute.

10. Ist der Nachweis, daß schwere und träge Masse identisch sind, als geglückt anzusehen, so ist dies in der Tat ein bedeutender Fortschritt. Das hierbei fast stets gebrauchte Verdeutlichungsbeispiel von dem Mann im Kasten, der allein im Weltraum ist, und an dessen Kasten ein Engel plötzlich zu ziehen anfängt, scheint mir aber ziemlich unglücklich gewählt. Denn gerade nach den Prinzipien der Relativitätstheorie kann dem Kasten des Mannes weder eine Beschleunigung erteilt werden, noch ist ein Gravitationsfeld vorhanden außer dem verschwindend kleinen des Kastens. Was hat ferner ein Engel, also ein übernatürliches Wesen, in der Physik zu tun? Zwar sind auch mir die Maxwellschen Dämonen nicht unbekannt, aber hier handelt es sich um die Verdeutlichung eines fundamentalen Grundsatzes, was bei Maxwell nicht der Fall ist.

11. Bei der Messung einer rotierenden, aus einer Ebene herausgeschnittenen Scheibe soll nur ein „ruhender" Beobachter für den Umfang den richtigen Wert $2r\pi$ herausbekommen, ein mitbewegter dagegen einen anderen. Es ist übrigens nicht streng richtig, wenn Bloch angibt, daß der bewegte Beobachter den Durchmesser der Scheibe genau ebenso lang findet wie der unbewegte; der Unterschied ist aber von höherer Größenordnung als sie bei der Umfangmessung in Frage kommt. Wie würde nun ein unbefangener Beobachter seine Messungsergebnisse deuten? Von den beiden Erklärungsmöglichkeiten: die Gesetze der euklidischen Geometrie gelten nicht — und: meine Maßstäbe erfahren bei der Umfangsmessung eine systematische Verkürzung, würde er ohne Zweifel die letztere wählen (vgl. die Ausführungen von H. Dingler in dieser Zeitschr. **21**, 487, 1920). Er würde eben in dieser rein physikalischen Angelegenheit statt der naturphilosophischen (mathetischen nach Ostwald) die physikalische Erklärung vorziehen, und das ist nicht bloß in diesem, sondern überhaupt in jedem vorkommenden Falle möglich.

12. Es ist überhaupt immer möglich, ohne die Relativitätstheorie auszukommen, ebenso wie man auch mit der Ptolemäischen Theorie alle Himmelserscheinungen erklären könnte. Wenn man trotzdem die Kopernikanische angenommen hat, so liegt das daran, daß sie die Erscheinungen weit einfacher erklärt. Das kann man in unserm Falle aber höchstens von der im Minkowskischen Sinne verstandenen speziellen Relativitätstheorie sagen, von der allgemeinen jedoch in ihrer jetzigen Gestalt und vorläufig jedenfalls nicht.

Ist nun deshalb die Relativitätstheorie zu verwerfen? Das soll keineswegs gesagt sein. Sie bietet eine einheitliche Erklärung für viele merkwürdige Erscheinungen, die zwar auch ohne sie, und oft (man denke an die Lorentz-Kontraktion) ganz plausibel, erklärt werden können, wobei aber die einzelnen Erklärungen nichts miteinander gemeinsam haben. Es ist also wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß aus methodologischen Gründen der Kern der Relativitätstheorie sich durchsetzen wird, auf keinen Fall aber in der jetzigen Form.

Benutzte Literatur.

1. Arbeiten von Einstein, Freundlich, Schlick, Witte, v. Laue, Weyl, Hasse über die Relativitätstheorie.

2. Kultur der Gegenwart, Band: Physik (Wiechert, Wien, Lorentz, Einstein, Planck).

3. Poincaré, Wissenschaft und Hypothese; Wert der Wissenschaft; Wissenschaft und Methode; Letzte Gedanken.

4. Kant, Kritik der reinen Vernunft.

5. Dingler, Der starre Körper.

Potsdam, 7. Februar 1921.

(Eingegangen 11. Februar 1921.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte.

Von K. F. Herzfeld.

Die thermodynamische Theorie des chemischen Gleichgewichtes ist durch das Nernstsche Theorem und die neueren Untersuchungen über spezifische Wärmen zu einem gewissen Abschluß gekommen, soweit keine Lösungen daran beteiligt sind. (Letztere widersetzen sich bisher der Behandlung, da ihre thermischen Größen unbekannt sind.) Doch läßt sich durch statistische Betrachtungen das Verständnis der Formeln vertiefen, worüber hier ein zusammenfassender Bericht erstattet werden soll. Zuerst seien die Verhältnisse auf Grund der klassischen Theorie besprochen, dann die Änderungen, welche die Einführung der Quanten bedingt, endlich die Frage, wieweit sich diese Überlegungen auf geladene Teilchen (Elektronen) übertragen lassen.

I. Klassische Theorie.

a) Die Verteilung. Wir entnehmen der Statistik den Satz, daß die Zahl der Teilchen mit der Masse m in zwei verschiedenen Zuständen mit den Energien E_1 und E_2 sich verhält wie

$$dV_1\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, e^{-\frac{E_1}{kT}} : dV_2\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2\, e^{-\frac{E_2}{kT}}. \quad (1)$$

Hier ist der Zustand eines Teilchens dadurch charakterisiert, daß es im Raumelement dV sitzt und seine Impulskomponenten zwischen ξ und $(\xi + d\xi)$, η und $(\eta + d\eta)$, ζ und $(\zeta + d\zeta)$ liegen $\left(\frac{\xi}{m}, \frac{\eta}{m}, \frac{\zeta}{m}\right.$ sind die Geschwindigkeiten).

Zur bequemen Ausdrucksweise sagen wir, daß sein Impuls im Element

$$d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

des „Impulsraumes" liegt, dessen Koordinaten

$$x' = \xi, \qquad y' = \eta, \qquad z' = \zeta$$

sind. Wir können dann Gruppen solcher Zustände zu einem einheitlichen Körper zusammenfassen. Das Verhältnis der Teilchenzahlen in zwei verschiedenen im Gleichgewicht stehenden Körpern ist dann

$$\Sigma dV_1\, d\omega_1\, e^{-\frac{E_1}{kT}} : \Sigma dV_2\, d\omega_2\, e^{-\frac{E_2}{kT}};$$

wobei über alle im Körper zusammengefaßten Zustände zu summieren ist. Eine solche Summe wollen wir das mittlere Phasenvolumen Φ nennen[1]). Teilen wir die Energie in eine potentielle und eine kinetische $E = E_p + E_k$, so zerfällt Φ in ein Produkt

$$\Phi = \Sigma dV\, d\omega\, e^{-\frac{E_k + E_p}{kT}} = J \cdot V \qquad J = \Sigma d\omega\, e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

$$V = \Sigma dV\, e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad (1)$$

J wollen wir das mittlere Volumen des Impulsraumes, V das mittlere Raumvolumen[2]) nennen.

Im allgemeinen wird J und V von T abhängen. Es ist in dreidimensionalen Problemen

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi\, e^{-\frac{\xi^2}{2mkT}} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta\, e^{-\frac{\eta^2}{2mkT}} \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta\, e^{-\frac{\zeta^2}{2mkT}} =$$

$$= \sqrt{2\pi mkT}^3. \quad (2)$$

1) Diese Phasenvolumina hängen auf das innigste mit der freien Energie, bzw. dem Gibbsschen thermodynamischen Potential zusammen, s. K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 139, 1920.

2) Vgl. die verwandten Begriffe Konfigurationsausdehnung und Geschwindigkeitsausdehnung bei W. Gibbs, Statistische Mechanik Kap. VI, Leipzig 1905.

Diese Temperaturabhängigkeit von J ist innig mit der spezifischen Wärme verknüpft. Sie bedeutet ja, daß mit steigender Temperatur sich die mittlere Geschwindigkeit, die das mittlere Volumen des Impulsraumes bedingt, vergrößert, und zwar ist

$$C_J = R\,\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(T^2\,\frac{\partial}{\partial T}\lg J\right) \qquad (3)$$

wenn C_J die spezifische Wärme pro Molekül bedeutet, die von der kinetischen Energie herrührt. Der Universalität des Ausdruckes von J entspricht die Universalität des aus (3) folgenden Wertes $C_J = \frac{3}{2} R$.

Diese Betrachtungen wollen wir zuerst auf rein physikalische, dann auf chemische Gleichgewichte anwenden.

b) Zwei ideale[1]) Gase in verschiedener Höhe, verbunden durch eine dünne Röhre. Die Summation über alle Impulse des Gases 1 in einem Volumelement ergibt das mittlere Volum des Impulsraumes J, die Summation über die dV ergibt V_1, das Gasvolum von 1, mal $e^{-\frac{m_1 g h_1}{kT}}$, wenn h_1 die Höhe über einem beliebigen Nullpunkt, mgh_1 also die potentielle Schwereenergie ist.

Das zweite Gas ergibt analog $JV_2\,e^{-\frac{m_2 g h_2}{kT}}$, also

$$n_1 : n_2 = \frac{V_1}{V_2}\,e^{-\frac{m_1 g (h_1 - h_2)}{kT}} \qquad (4)$$

Das ist die bekannte Barometerformel.

c) Verdampfung[2]) fester Körper. Wir haben hier einerseits eine Gruppe von Zuständen zum Gas zusammengefaßt, für sie bekommen wir wie bisher $J \cdot V_g$.

Beim festen Körper andererseits ist das mittlere Volum des Impulsraumes ganz das gleiche wie beim Gas, nämlich

$$J = \sqrt{2\pi mkT^3}\,.$$

Dagegen ist das Volumen, das den Atomen im festen Zustand zur Verfügung steht, anders zu berechnen. Es ist nicht jeder Ort für ein festes Atom möglich, sondern eine ganz bestimmte Anzahl von Bezirken; diese Anzahl ist gleich der Zahl der festen Atome n_f. In einem solchen Bezirk schwinge nun das Atom quasielastisch um einen festen Punkt,[3]) nach dem es durch die rücktreibende Kraft $-m(2\pi\nu)^2 r$ zurückgezogen werde.

Wir erhalten dann bei der Summation über die dV für das mittlere Schwingungsvolumen eines Atoms[1])

$$v_f = \int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\frac{m\,4\pi^2\nu^2 r^2}{2kT}}\,dr = \sqrt{\frac{2\pi kT^3}{m}}\left(\frac{1}{2\pi\nu}\right)^3, \qquad (5)$$

für $V_f = n_f v_f$, für

$$J \cdot V = n_f \left(\frac{kT}{\nu}\right)^3, \qquad (6)$$

dazu noch den Faktor $e^{+\frac{Q_0}{kT}}$, herrührend von der Verdampfungswärme Q_0 beim absoluten Nullpunkt.

Es wird also

$$n_g : n_f = V_g \cdot J : n_f v_f \cdot J\,e^{+\frac{Q_0}{kT}}$$

oder

$$\frac{n_g}{V_g} = \frac{1}{v_f}\,e^{-\frac{Q_0}{kT}} = \nu^3 \sqrt{\frac{2\pi m^3}{kT}}\,e^{-\frac{Q_0}{kT}} \qquad (7)$$

Das Herausfallen von n_f bedeutet die Konstanz der „aktiven Masse" des festen Stoffes.

Wir sehen, daß bis auf die e-Potenz das Maßgebende direkt das Verhältnis von Gasvolum V_g und mittlerem Schwingungsvolumen v_g des festen Stoffes ist.

Die Potenz $T^{-3/2}$ bedeutet, daß die spezifische Wärme des festen Stoffes um $\frac{3}{2} R$ größer ist, als die des Gases und das kommt gerade dadurch zustande, daß das Gasvolum temperaturunabhängig ist, während das mittlere Schwingungsvolumen des festen Stoffes mit T steigt, d. h. mehr Teilchen sich in den weiteren Abständen vom Schwingungsmittelpunkt befinden und daher größere mittlere Energie haben.

Eine lehrreiche Anwendung bietet folgende Betrachtung.

Wir greifen als eigenes Körpersystem, d. h. als eigenen Stoff, all die Teilchen n'_f heraus, welche eine Entfernung zwischen r und $r + dr$ von der Ruhelage haben. Das mittlere Volumen des Impulsraumes bleibt unverändert $\sqrt{2\pi kTm^3}$, das des Schwingungsraumes ist dagegen n'_f mal dem Volum der Kugelschale, also $n'_f\,4\pi r^2\,dr$; dann ist noch zu berücksichtigen, daß das neue System pro Molekül die potentielle Energie $\frac{4\pi^2 m \nu^2 r^2}{2}$ hat, die Verdampfungswärme also um diesen Betrag niedriger ist. Die Gleichgewichtsbedingung mit dem Gas lautet nun

1) Wir behandeln die Atome im Folgenden unter Vernachlässigung von Drehungen und rechnen nur mit idealen Gasen, also unter Vernachlässigung des Moleküleigenvolumens.

2) O. Stern, diese Zeitschr. **14**, 629, 1913, Z. f. El. **25**, 66, 1919, H. Tetrode, Amst. Proc. **17**, 1067, 1915.

3) Diese Idealisierung des festen Körpers dient nur zur Vereinfachung der Rechnung, s. die beiden letzten oben zitierten Arbeiten.

1) Über die Integration bis ∞ siehe O. Stern a. a. O.

$$n_g : n'_f = V\sqrt{2\pi kTm^3} :$$
$$: n'_f \cdot 4\pi r^2 dr \sqrt{2\pi kTm^3}\, e^{-\frac{4\pi^2 r^2 m_1 r^2}{2kT}} + e^{\frac{Q_0}{kT}}.$$

Unser System hat ebenso wie das Gas die spezifische Wärme $^3/_2 R$, da sein Volumen pro Molekül temperaturunabhängig $4\pi r^2 dr$ ist. Der gesamte feste Körper läßt sich als Gleichgewicht zwischen unendlich vielen solchen verschiedenen Komponenten auffassen; bei steigender Temperatur steigt die Menge der Komponenten mit größerem Energieinhalt und dadurch das mittlere Volum des ganzen Systems. Die Erhöhung der spezifischen Wärme um $\frac{3}{2} R$ rührt von der „Umwandlungswärme" der Komponenten her.

Es sei noch bemerkt, daß von dem in der e-Potenz steckenden Einfluß der Verdampfungswärme abgesehen, sinkende Temperatur das Gas bevorzugt, dessen Volum konstant bleibt, während das Schwingungsvolum des festen Körpers abnimmt.

Unsere Betrachtung führt insofern weiter als die reine Thermodynamik, als sie uns auch in Fällen, wo nur die Verdampfungswärme Q_0, aber gar nichts über die spezifische Wärme bekannt ist, Grenzen für die möglichen Dampfdrucke gibt. Es liegt nämlich das Phasenvolum pro Atom zwischen folgenden Grenzen[1]):

$$\frac{V_0}{n_f}\sqrt{2\pi kTm^3} \geqq \Phi \geqq h^3$$

(s. Abschnitt II), wenn V_0 das wirkliche Gesamtvolum des Körpers ist, also

$$\frac{V}{V_0} e^{-\frac{Q_0}{kT}} \leqq \frac{n_g}{n_f} \leqq \frac{V\sqrt{2\pi kTm^3}}{n_f h^3} e^{-\frac{Q_0}{kT}}.$$

d) Dissoziation fester Verbindungen. In diesem Fall (z. B. $AgBr \rightarrow Ag + Br$)[2]) ist die Rechnung ganz genau so zu führen. Beim Gas ist überhaupt alles unverändert, sein mittleres Phasenvolumen ist

$$V\sqrt{2\pi kTm^3}\, e^{-\frac{Q_0}{kT}},$$

wo Q_0 die Wärmetönung pro Molekül für $T = 0$ ist.

Auch in der festen Verbindung ist das Volumen des Impulsraumes

$$J = \sqrt{2\pi kTm^3};$$

dagegen erfordert das Raumvolumen eine eigene Betrachtung, die einen Punkt des vorigen Abschnittes näher aufklären wird. Es sei die Zahl der freien Ag-Teilchen n_a, während n_f $AgBr$-Moleküle vorhanden seien. Das mittlere Schwingungsfeld eines Br Atoms ist wieder

$$\bar{v}_f = \sqrt{\frac{2\pi kT^3}{m}} \frac{1}{(2\pi\nu)^3}$$

Haben wir aber nun n_a oder n_f solcher anzusetzen? Wir sehen nun: wenn wir n_a ansetzen, dann kann sich ein Br Atom an jedes beliebige Ag Atom anlegen, wir werden also dann in der Masse Ag und $Ag\,Br$ Moleküle untereinander verstreut haben, d. h. wir haben eine feste Lösung von AgJ in Ag. Das Gleichgewicht lautet nun:

$$n_g : n_f = V\sqrt{2\pi kTm^3}\, e^{-\frac{Q_0}{kT}} : n_a$$
$$\sqrt{2\pi kTm^3}\sqrt{\frac{2\pi kT^3}{m}} \frac{1}{(2\pi\nu)^3}. \qquad (8)$$

d. h. der Dampfdruck ist proportional $\frac{n_f}{n_a}$ der Konzentration des $Ag\,Br$ in der festen Lösung.

Kommen dagegen nicht alle Ag Teilchen in Betracht, d. h. kann sich ein Bromatom nicht überall anlagern oder mit anderen Worten, bleiben die beiden festen Phasen getrennt (wodurch das bewirkt wird, ist natürlich eine andere Frage, die hier nicht beantwortet werden kann), so ist die Zahl der einzelnen Schwingungsvolumina n_f statt n_a; die Größe n_f fällt wieder heraus wie bei der Verdampfung, die aktive Masse der festen Phase ist konstant. Wir erhalten die gleichen Gesetze (7) wie bei der Verdampfung.

e) Dissoziation zweiatomiger Gase[1]).

$$AB \rightleftarrows A + B.$$

Dieser Fall unterscheidet sich vom vorigen dadurch, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen erfahrungsgemäß $^7/_2 R$ ist. Davon entfallen $^3/_2 R$ auf die fortschreitende Bewegung des Moleküls (bedingt durch den Impulsraum dieser fortschreitenden Bewegung mit dem mittleren Volumen J), R auf die Schwingung der Atome gegeneinander, R auf die Rotation. Daraus folgt, daß von der Rotation keine von potentieller Energie herrührende spezifische Wärme stammen kann, d. h. das mittlere Raumvolumen, das der Rotation zukommt, muß konstant sein, während nur das mittlere Schwingungsvolumen von T abhängig sein darf, um die entsprechende spezifische Wärme $^1/_2 R$ zu geben. Das erreichen wir, wenn die Schwingung nicht um einen Punkt, sondern um die Oberfläche einer Kugel stattfindet, deren Radius

1) S. auch die Anmerkung zu I f.).

2) Wir denken uns der Einfachheit halber so hohe Temperatur, daß der Bromdampf einatomig ist, während das Ag nicht verdampfen möge.

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1898, II. 177 f. O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 495, 1914.

groß gegen die mittlere Amplitude ist. Dann ist nur die Dicke dieser dünnen Kugelschale temperaturabhängig, also nimmt nur eine Dimension mit T zu und so erhalten wir die spezifische Wärme $^1/_2 R$, während eine die Vollkugel ausfüllende Schwingung wie in c) und d) $^3/_2 R$ gibt.

Es wird das mittlere Schwingungsvolumen

$$\bar{v}_f = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} (r_0 + r)^2 e^{-\frac{2\pi^2 m' r^2 \nu^2}{kT}} dr =$$

$$= 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m'}} \frac{1}{\nu}, \qquad (9)$$

wenn T klein genug ist, daß die Kugelschale dünn bleibt. Ihre Oberfläche beträgt $4\pi r_0^2$ und ihre temperaturabhängige mittlere Dicke

$$\sqrt{\frac{kT}{2\pi m'}} \frac{1}{\nu}.$$

Hierbei ist $m' = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, weil beide Atome gegen den gemeinsamen Schwerpunkt schwingen. Für den Impulsraum geben Rotation und Schwingung zusammen J. Für das Dissoziationsgleichgewicht erhalten wir

$$n_B : n_{AB} = V \cdot J e^{-\frac{Q_0}{kT}} : n_a J \bar{v}_f =$$

$$\frac{V}{n_a \nu} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\frac{Q_0}{kT}}. \qquad (10)$$

Die Formel ist genau die thermodynamisch aus den chemischen Konstanten abgeleitete[1]).

f) Löslichkeit einatomiger Gase.

Für Lösungen in Flüssigkeiten liegt keine thermodynamisch abschließende Theorie vor. Doch können wir folgendes aussagen. Das mittlere Volumen des Impulsraumes für ein gelöstes Gas ist wieder $J = \sqrt{2\pi k T m^3}$.

Dann kommt der Faktor $e^{+\frac{Q_0}{kT}}$ hinzu, herrührend von der Lösungswärme für $T = 0$. Das mittlere Raumvolumen, das dem Gas in der Lösung zur Verfügung steht, sei V'. Dann sind zwei Fälle möglich:

1. Es ist der zur Verfügung stehende Raum temperaturunabhängig. Natürlich muß V' kleiner sein als das Gesamtvolum der Lösung V_0. Dann ist

$$n_{\text{gas}} : n_{\text{gelöst}} = \frac{V_g}{V'} e^{-\frac{Q_0}{kT}} \qquad (11)$$

1) Man kann auch hier wie in c) eine obere Grenze für das Schwingungsvolumen schätzungsweise angeben.

Der Faktor $\frac{V_g}{V'}$ ist konstant, die spezifische Wärme des gelösten Stoffes $^3/_2 R$.

2. V' steigt mit steigender Temperatur. Das wird im allgemeinen der Fall sein, da bei steigender Temperatur die gelösten Moleküle infolge ihrer größeren kinetischen Energie näher an die Moleküle des Lösungsmittels herankönnen, also in einen bei tieferer Temperatur „verbotenen" Raum eindringen.

Formel 11 gilt weiter, die spezifische Wärme des gelösten Gases ist aber $> {}^3/_2 R$, weil mit steigender Temperatur immer mehr Moleküle in Räume mit hoher potentieller Energie gelangen.

Bilden wir die Löslichkeit α,

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{n_g}{V_g} : \frac{n_{\text{gelöst}}}{V_0},$$

so erhalten wir

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{V_0}{V'} e^{-\frac{Q_0}{kT}}. \qquad (12)$$

Hier ist $\frac{V_0}{V'} > 1$, bei Abnahme mit steigender Temperatur läßt sich direkt die Zunahme von V' berechnen, wenn Q_0 bekannt ist.

In diesem Abschnitt ist vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel durch die Auflösung keine Veränderung erfährt.

Vergleiche mit der Erfahrung liegen nicht vor.

Für die Verdampfung der Flüssigkeit selbst, die sich wegen unserer Unkenntnis der theoretischen Deutung der spezifischen Wärme der Flüssigkeiten nur zahlenmäßig thermodynamisch behandeln läßt, gelten ganz ähnliche Überlegungen[1]). Die Formel 3'

$$C_v = R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \bar{V} \qquad (3')$$

gilt auch hier.

II. Quantentheorie.

Die Quantentheorie ändert unsere Betrachtungen insofern ab, als sie nicht gestattet, einerseits den Impulsraum und den gewöhnlichen Raum für sich in einzelne Zustände zu teilen, andererseits diese Einteilung beliebig fein zu machen. Es ist uns nur erlaubt, das ganze Phasenvolumen als solches in genau vorgeschriebene Teile zu teilen. Hierbei ist in den sogenannten nichtentarteten[2]) Fällen diese Ein-

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1898, 2. Bd., S. 167 f. M. Reinganum, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 876.

2) Entartung bedeutet hier eine mechanische Eigenschaft des Systems, nicht die Abweichung von der klassischen Theorie wie in dem Worte „Gasentartung". Siehe auch W. Schottky, diese Zeitschr. **22**, 1, 1921; P. Ehrenfest u. V. Trkal, Amst. Proc. 162, 1920.

teilung uns schon vollständig bekannt, während bei Entartung einige Einzelheiten noch nicht feststehen.

Im ersteren Fall ist nämlich das Phasenvolumen in Stücke der Größe $A = h^3$ (für dreidimensionale Probleme) zu teilen, während im letzteren diese Stücke nicht gleich sind, sondern ihre Größe von ihrer Lage durch einen Zahlenfaktor abhängt.

An Stelle der Formel I tritt dann die entsprechende Formel

$$A_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \qquad (II)$$

wo E_n ein geeignet zu wählender Energiewert im Phasenvolumelement A_n ist.

Wir wollen nun annehmen, unser System gehorche Quantengesetzen, und zwar betrachten wir es bei so hoher Temperatur, daß die klassische spezifische Wärme praktisch erreicht ist. Das bedeutet aber folgendes:

Für die Gebiete mit großer Energie, die hier den Hauptteil des Phasenvolumens füllen, sind die Quantensprünge $E_{n+1} - E_n$ relativ so gering, daß es keinen Unterschied macht, ob die Einteilung nur die Feinheit der Quanteneinteilung oder eine größere hat. Für die Gebiete niederer Energie dagegen, wo die Quantensprünge relativ zu E_n groß sind, ist $\frac{E_n}{kT}$ selbst so klein, daß wir $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ durch 1 ersetzen können und dann steht in diesen Gebieten einfach $\sum A_n$, das Gesamtphasenvolum, unabhängig von jeder Einteilung. Zusammengefaßt: Wenn wir bei so hoher Temperatur arbeiten, daß das Phasenvolumen genügend viele der endlichen Quantengebiete umfaßt (wenn also die spezifische Wärme den klassischen Wert hat), so ist das mittlere Phasenvolum unabhängig davon, wie man es unterteilt, d. h. ob es Quanten gibt oder nicht. In diesem Fall gelten unsere Formeln unverändert, bis auf einen Faktor, der z. B. beim Planckschen Resonator $e^{-\frac{\frac{1}{2}h\nu}{kT}}$ beträgt und innerhalb der anfangs dieses Absatzes zugelassenen Ungenauigkeit liegt und eventuell durch Nullpunktsenergie zu kompensieren ist[1]).

Anders wird es beim Übergang zu tiefer Temperatur.

Hier wollen wir den extremen Fall ins Auge fassen, daß praktisch die spezifische Wärme null geworden ist. Das bedeutet, daß alle Atome die kleinste mögliche Energie haben, d. h. in gleichen Phasenvolumelementen sitzen. Während also bei niedriger Temperatur in der klassischen Theorie das mittlere Volum des Impulsraumes immer mehr nach der Formel

$$J = \sqrt{2\pi kTm^3}$$

zusammenschrumpft, ebenso bei quasielastischer Bindung das Schwingungsvolumen nach Formel 5

$$\bar{v}_f = \sqrt{\frac{2\pi kT^3}{m}} \frac{1}{(2\pi\nu)^3},$$

behält im Quantenfall das Phasenvolumen seine Minimalgröße $A_0 = h^3$ (eventuell bei Entartung mit einem Zahlenfaktor). Das hat zur Folge, daß der Quantenkörper gegenüber einem System, das klassisch bleibt, bevorzugt wird.

Für das Gleichgewicht zwischen einem solchen Kondensat und seinem Dampf gilt:

$$n_g : n_f = \sqrt{2\pi mkT^3}\, e^{-\frac{Q_0}{kT}} : h^3 n_f. \qquad (13)$$

Das ist die einfachste Ableitung der sogenannten chemischen Konstanten einatomiger Gase. Man sieht, daß das h^3 aus den Eigenschaften des festen Körpers stammt und mit dem Gas nichts zu tun hat[1]).

Eine etwa bei noch tieferer Temperatur eintretende „Entartung" des Gases ändert an der Formel nichts, denn beim Gas sind wir in dem früher besprochenen Fall, daß die Art der Einteilung für das mittlere Phasenvolumen gleichgültig ist. Es lassen sich also auf eine etwa eintretende Entartung des Gases keine Schlüsse ziehen.

Friert die Schwingung in e) fest, so bleibt das Volumen des Impulsraumes, das von der Rotation herrührt, unverändert

$$J' = 2\pi kTm'$$

und die ihrem Raumvolumen entsprechende Kugeloberfläche $4\pi r_0^2$, während an Stelle des Produktes der Dicke der Kugelschale $\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\nu}$ und des zugehörigen Impulsraumvolumens $\sqrt{2\pi kTm}$ die Größe h tritt.

Daß man tatsächlich das Gleiche erhält, ob man nun die Gleichgewichte im Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik berechnet und daraus mit Hilfe der spezifischen Wärmen die Gleichgewichte bei tiefen Temperaturen thermo-

1) Er rührt daher, daß ohne Nullpunktsenergie beim Planckschen Oszillator die Energie bei hoher Temperatur um $\frac{h\nu}{2}$ pro Freiheitsgrad hinter der klassischen Energie kT zurückbleibt. S. O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 495, 1914.

1) Diese letzteren Betrachtungen verdanke ich Gesprächen mit Herrn Professor Dr. W. Lenz, dem ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung zu großem Dank verpflichtet bin. S. a. die Thesen bei der Würzburger Habilitation von W. Schottky, 4./VI. 1920.

dynamisch ableitet oder ob man nach den hier besprochenen Regeln dies direkt tut, liegt daran, daß die bei der Umrechnung auftretende Größe $e^{\int_{T'}^{T} \frac{dT}{T^2}} \int_0^T c\,dT$ gerade das Verhältns der Phasenvolumina bei T und T' ist, wie Integration von $3 \div 3'$ zeigt, und die spezifischen Wärmen eben den hier angegebenen Größen der Phasenvolumina entsprechen. Andere Phasenvolumina würden einen anderen Verlauf der spezifischen Wärme bedingen.

III. Geladene Systeme.

Auf geladene Systeme lassen sich die bisherigen Betrachtungen deshalb schwer übertragen, weil die Kräfte so weit reichen, daß nicht ohne weiteres klar ist, wann ein Teilchen als fest, bzw. gebunden zu gelten hat. Andererseits wäre es wichtig zu wissen, ob bei Elektronen auch Formel 13 für die chemische Konstante gilt[1]. Wir brauchen also zuerst eine geeignete scharfe Definition dafür, wann ein Elektron gebunden und wann es frei ist. Diese zu geben ermöglicht uns die Bohrsche Theorie[2]). Es sei ein Kern mit der positiven Ladung e gegeben, der selbst unbeweglich sei (diese letztere Annahme dient bloß zur Erleichterung der Rechnung). Um ihn kann sich ein Elektron bewegen, und zwar auf Ellipsen (Kreisen) oder auf Parabeln und Hyperbeln. Die ersteren sind durch Quantenbedingungen vorgegeben, die letzteren nicht. Bewegt es sich auf einer Bohr-Sommerfeldschen Bahn, so ist es gebunden, dann haben wir ein (fest fixiertes) neutrales Wasserstoffatom, bewegt es sich auf Parabeln oder Hyperbeln, so ist es abdissoziiert (frei). Nun lehrt die gewöhnliche Theorie der Planetenbewegung, daß der letztere Fall dann eintritt, wenn die Energie > 0 ist, der erstere, wenn sie < 0 ist. Das Phasenvolumen für die freien Elektronen ist leicht zu berechnen, wenn die Temperatur genügend hoch und das Volum genügend groß ist, so daß wir die potentielle Energie der freien Elektronen im Mittel gegen die kinetische vernachlässigen können. Es gilt dann einfach die gleiche Formel wie beim Gas, das Phasenvolumen wird

$$V \sqrt{2\pi k T m^3}.$$

Wir können andererseits ohne die vorige Bedingung zu verletzen, die Temperatur so niedrig wählen, daß nur die innerste Bohrsche Bahn merklich häufig vorkommt. Ihr Phasenvolumen ist ah^3; der Wert von a läßt sich von vornherein nicht ganz sicher festlegen, da es sich um eine „entartete" Bewegung handelt. Plausible Annahmen[1]) führen zu den Werten $a = \frac{1}{3}, 1, 3$. Dann wird (n_g bedeutet auch hier freie, n_f gebundene Elektronen)

$$n_g : n_f = V(2\pi k T m)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Q_0}{kT}} : n_f h^3 a .$$

Das ist also die gleiche Formel wie beim ungeladenen Gas, wenn man $a = 1$ setzt. Bei anderen Temperaturen wird nur die Rechnung etwas länger, weil die spezifische Wärme der freien Elektronen einerseits, des Körpers aus festen H-Atomen andererseits sich ändert.

Zusammenfassung.

Bei chemischen Gleichgewichten kommt es auf das Verhältnis der „mittleren Phasenvolumina" der betrachteten Zustände an, abgesehen vom Einfluß der Energiedifferenz für $T = 0$. Das mittlere Phasenvolum läßt sich bei Gültigkeit der klassischen Theorie in zwei Faktoren zerlegen, deren einer von der kinetischen, der andere von der potentiellen Energie abhängt. Die Änderung dieser Größen mit der Temperatur bestimmt die spezifische Wärme. Dann werden die durch die Quantentheorie bedingten Umgestaltungen der Formeln besprochen und gezeigt, daß sich das Vorhergehende auch auf geladene Teilchen anwenden läßt. Stets besteht natürlich Übereinstimmung mit der Thermodynamik.

1) K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. **14**, 1120, 1913. (nach einer mündlichen Bemerkung von O. Stern) **16**, 359, 1915; W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, M. v. Laue, Jahrb. f. Rad. **15**, 257, 1919, W. Schottky, Ann. d. Physik, **62**, 113, 1920.

2) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **51**, 261, 1916.

1) A. Sommerfeld, Münchn. Ber. S. 83, 1917, K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. **18**, 389, 1917.

München, 18. November 1920.

(Eingegangen 22. November 1920.)

BESPRECHUNGEN.

Georg Scheffers, Lehrbuch der darstellenden Geometrie. In zwei Bänden. Erster Band. 8°. 423 S. m. 404 Figuren. Berlin, Julius Springer. 1919. Geheftet M. 26.—, gebunden M. 30.60.

Das prächtige Buch bietet in der Anordnung und Darstellung des Stoffes so viel Neues, daß es unter den zahlreichen, im letzten Jahrzehnt erschienenen Lehrbüchern der darstellenden Geometrie eine durchaus selbständige Sonderstellung einnimmt. Es wird besonders an den Universitäten heimisch werden, da es in glücklich getroffener Abgrenzung auch analytische Methoden heranzieht, statt die rein synthetischen, wie sonst üblich, einseitig zu bevorzugen. Zahlreiche historische Anmerkungen beleben die Darstellung und sind recht geeignet, das Interesse zu vertiefen.

In dem ersten Bande ist der Parallelprojektion auf eine einzige Bildebene mehr als die Hälfte des Raumes gewidmet, was ohne Zweifel das Studium erheblich erleichtert und auch einem systematischen Aufbau zugute kommt. An technischen Hochschulen wird man die zur Verfügung stehende Zeit — und diese wird zukünftig überall und auch mit Recht stark verkürzt werden — wohl mehr dem Exerzitium in Grund- und Aufriß, als der technisch-wichtigsten Darstellungsmethode, widmen müssen.

Bei der Orthogonalprojektion auf eine Ebene hätte wohl einiges über den sog. bezifferten Grundriß angegeben und durch den Ausschnitt aus einem Meßtischblatt erläutert werden können, da diese Methode in der Geodäsie doch recht weit verbreitet ist.

Die Figuren dürften an Schönheit in der mathematischen Literatur nicht ihresgleichen finden. Es sei denn in andern Werken desselben Verfassers. Die Ausstattung des Buches ist vorkriegsmäßig.

v. Sanden.

H. Geiger und W. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. (Die Wissenschaft Bd. 65.) 8°. IX, 156 S. m. 61 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. Geheftet M. 6.—, gebunden M. 10.—

Als Leitfaden für radioaktive Messungen auf deutschen Hochschulen — soweit solche überhaupt mit Studierenden abgehalten werden — sind in Benützung Dorns vorzüglicher, kurz gehaltener Anhang in Kohlrauschs bekanntem Lehrbuche und der fünfte Abschnitt des reichhaltigen Buches von St. Meyer und E. v. Schweidler (siehe diese Zeitschr. 18, 420, 1917). Dorn setzt naturgemäß die ganze Kenntnis der Radioaktivität voraus. St. Meyer und E. v. Schweidler geben die Meßmethoden besonders der Präzisionsmessungen sehr ausführlich und klar wieder und führen die darauf bezügliche deutsche und ausländische Literatur aufs vollständigste an.

Das vorliegende Buch von Geiger und Makower soll ein einführender Leitfaden in die experimentelle Technik der radioaktiven Messungen sein. Die Verfasser stützen sich auf Anweisungen Rutherfords, die dieser für einen radioaktiven Elementarkurs ausgearbeitet und durch Studierende hat erproben lassen. Man kann mit gutem Gewissen behaupten, daß der handliche Leitfaden seinem Zweck genügt, einen Studierenden in die experimentelle Technik der radioaktiven Meßmethoden einzuführen. Als Meßinstrumente werden eingehend besprochen: das Quadrantelektrometer in der Dolezalekschen Form und die einfachen durch Schwefel isolierten Goldblatt-Elektroskope mit einem Blatt und mikroskopischer Ablesung, wie sie durch Rutherford in England eingeführt sind. Referent zweifelt nicht an ihrer praktischen Brauchbarkeit gerade für Anfänger, hätte es aber gerne gesehen, daß außer diesen Apparaten und dem sehr kurz behandelten Zweifadenelektrometer auch das für radioaktive Messungen sehr brauchbare Einfadenelektrometer genannt wäre. Die Literaturangaben lassen den englischen Ursprung des Buches etwas zu deutlich erkennen. Der Anhang mit seinen Tabellen über Konstanten, Reichweiten, Absorptionskoeffizienten usw. wird dem radioaktiven Praktiker höchst willkommen sein.

Karl Bergwitz.

C. Runge, Graphische Methoden. (Sammlung math.-phys. Lehrbücher, Bd. 18.) Zweite Auflage. 8°. IV, 130 S. m. 94 Fig. im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1920. Geheftet M. 4.80, gebunden M. 5.50.

Diese zweite Auflage ist ein unveränderter Abdruck der ersten, hier seinerzeit besprochenen. Für die dritte Auflage sei dem Referenten der Vorschlag gestattet, die graphischen Methoden der konformen Abbildung neu aufzunehmen. v. Sanden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe für Chemie Dr. Gustav Jantsch (bisher an der Universität Zürich) und für Lichttechnik Dr. Nikolas Holbertsma, an der Bergakademie Clausthal Dr.-Ing. Gustav F. Hüttig für anorganische und physikalische Chemie, an der Universität Berlin Dr. John Eggert für Chemie.

Ernannt: Dr. Torsten Svensson zum Dozenten für Photochemie an Stockholms Högskola, die a.o. Professoren der Chemie an der Universität Münster Dr. Aloys Bömer und Dr. Heinrich Ley zu ord. Professoren an derselben Hochschule.

Beurlaubung: Der ord. Professor der Astronomie und Direktor der Sternwarte in Göttingen Geh. Regierungsrat Dr Johannes Hartmann (für ein Jahr, zwecks Organisierung der Sternwarte der Universität La Plata).

Gestorben: (Am 15. Dezember 1919) der ord. Professor der praktischen Geometrie und höheren Geodäsie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geheimer Rat Dr. Matthäus Haid, der frühere ord. Professor der Astronomie an der Universität Basel Dr. Albert Riggenbach.

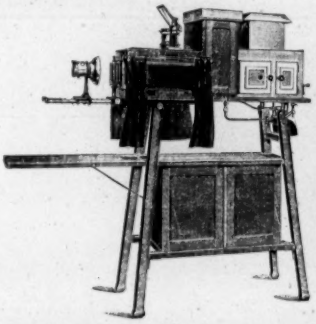
Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Georg Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 1 600000.

Physikalische Apparate
Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Große Preise; Turin 1911: 2 Große Preise; Dresden 1911: Großer Preis.



Kleines Megadiaskop. Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.

Optische Anstalt
C. P. Goerz A.-G.
Abt. Scheinwerferbau
Leutzsch bei Leipzig

Projektionsapparate

*

Ablesefernrohre
mit
Autokollimation

Goerz-Bogenlampen
mit **erhöhter** Helligkeit für Projektion, Kinematographie, Mikroskopie, Reproduktions- und Aufnahme-Ateliers, Therapie usw.

Inhaltsverzeichnis:

(Z. B. = Zusammenfassende Bearbeitungen; B. = Besprechungen.)

Seite

Absorptionsverlust: Die Berechnung des — der Streustrahlung innerhalb des streuenden Körpers, v. R. Glocker u. M. Kaupp† 200
Atombau und Spektrallinien, v. A. Sommerfeld. (B.) 224
Born, M., Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. (Z. B.) 218
Fuchs, S., Zur Theorie des Gleit- und Rollwiderstandes der festen Körper. II. (Rollende Reibung.) . . . 213
Gasgemisch: Über negative Kanalstrahlen und die Umladung im —, v. J. Koenigsberger u. A. Rüttenauer 193
Gleit- und Rollwiderstand: Zur Theorie des — der festen Körper. II (Rollende Reibung), v. S. Fuchs 213
Glocker, R., u. M. Kaupp†, Die Berechnung des Absorptionsverlustes der Streustrahlung innerhalb des streuenden Körpers 200
Kanalstrahlen: Über negative — und die Umladung im Gasgemisch, v. J. Koenigsberger u. A. Rüttenauer 193

Seite

Kaupp†, M., u. R. Glocker, Die Berechnung des Absorptionsverlustes der Streustrahlung innerhalb des streuenden Körpers 200
Koenigsberger, J., u. A. Rüttenauer, Über negative Kanalstrahlen und die Umladung im Gasgemisch 193
March, A., Die Röntgen-Bremsstrahlung 209
Röntgen-Bremsstrahlung: Die —, v. A. March . . 209
Rüttenauer, A., u. J. Koenigsberger, Über negative Kanalstrahlen und die Umladung im Gasgemisch 193
Sommerfeld, A., Atombau und Spektrallinien. (B.) 224
Spektrallinien: Atombau und —, v. A. Sommerfeld. (B.) 224
Streustrahlung: Die Berechnung des Absorptionsverlustes der — innerhalb des streuenden Körpers, v. R. Glocker u. M. Kaupp† 200
Thermodynamik: Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, v. M. Born. (Z. B.) 218

Grosses Werk der Metallindustrie sucht zum sofortigen Eintritt

1. **Einen Konstrukteur und einen Schaltungstechniker,** der mit der Einrichtung größerer Fernämter vollkommen vertraut ist,
2. **Einen Konstrukteur** mit eingehender Erfahrung im Bau von Schwachstromapparaten insbesondere der Hochfrequenztechnik,
3. **Einen Metallurgen oder Physiker** für selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Eisenlegierungen.

Geeignete Bewerber werden ersucht, Angebot mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Lichtbild, Gehaltsansprüchen sowie Angabe des frühesten Eintrittstermins einzureichen unter **J. P. 13501 an Rudolf Mosse, Berlin S.W. 19.**

Ingenieure und technische Physiker

möglichst mit Erfahrungen in der Hochfrequenztechnik für die Laboratorien unserer Abteilung „Drahtlose Telegraphie" gesucht. Angebote mit Zeugnisabschriften und Gehaltsansprüchen erbeten an die

C. Lorenz Aktiengesellschaft, Berlin-Tempelhof, Lorenzweg.

Jüngerer, arbeitsfreudiger, lediger

= Elektro-Physiker =

befähigt nach Anleitung selbständig zu arbeiten, zur Unterstützung des Abteilungsleiters zu sofortigem Eintritt gesucht. Angebote mit Lebenslauf, Lichtbild, Zeugnissen und Gehaltsansprüchen unter **S. H. 575** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstraße 2 erbeten.